

ORSAY
Série A
N° d'ordre
846

Inscrit aux archives
originales du Centre
de Documentation CNRS
sous le N° A.O 6147

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Claude VALETTE

Thèse : Contribution à l'étude de l'effet Meissner dans des supraconducteurs
inhomogènes, et dans des supraconducteurs en régime métastable.

Soutenue le **21 SEP. 1971** devant la Commission d'Examen

MM J. Friedel Président

J.P. Burger

G. Deutscher Examineurs

P. Nozières

ORSAY
Série A
N° d'ordre
846

Inscrit aux archives
originales du Centre
de Documentation CNRS
sous le N° A.O 6147

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Claude VALETTE

Thèse : Contribution à l'étude de l'effet Meissner dans des supraconducteurs
inhomogènes, et dans des supraconducteurs en régime métastable.

Soutenue le

devant la Commission d'Examen

MM J. Friedel Président

J.P Burger

G. Deutscher Examineurs

P. Nozières



A Madeleine et Arnaud Daniel,

A mes parents.

Je n'ai pas vu l'homme comme la mouette, vague au ventre, qui file rapide sur la mer indéfinie.

J'ai vu l'homme à la torche faible, ployé et qui cherchait. Il avait le sérieux de la puce qui saute, mais son saut était rare et réglementé.

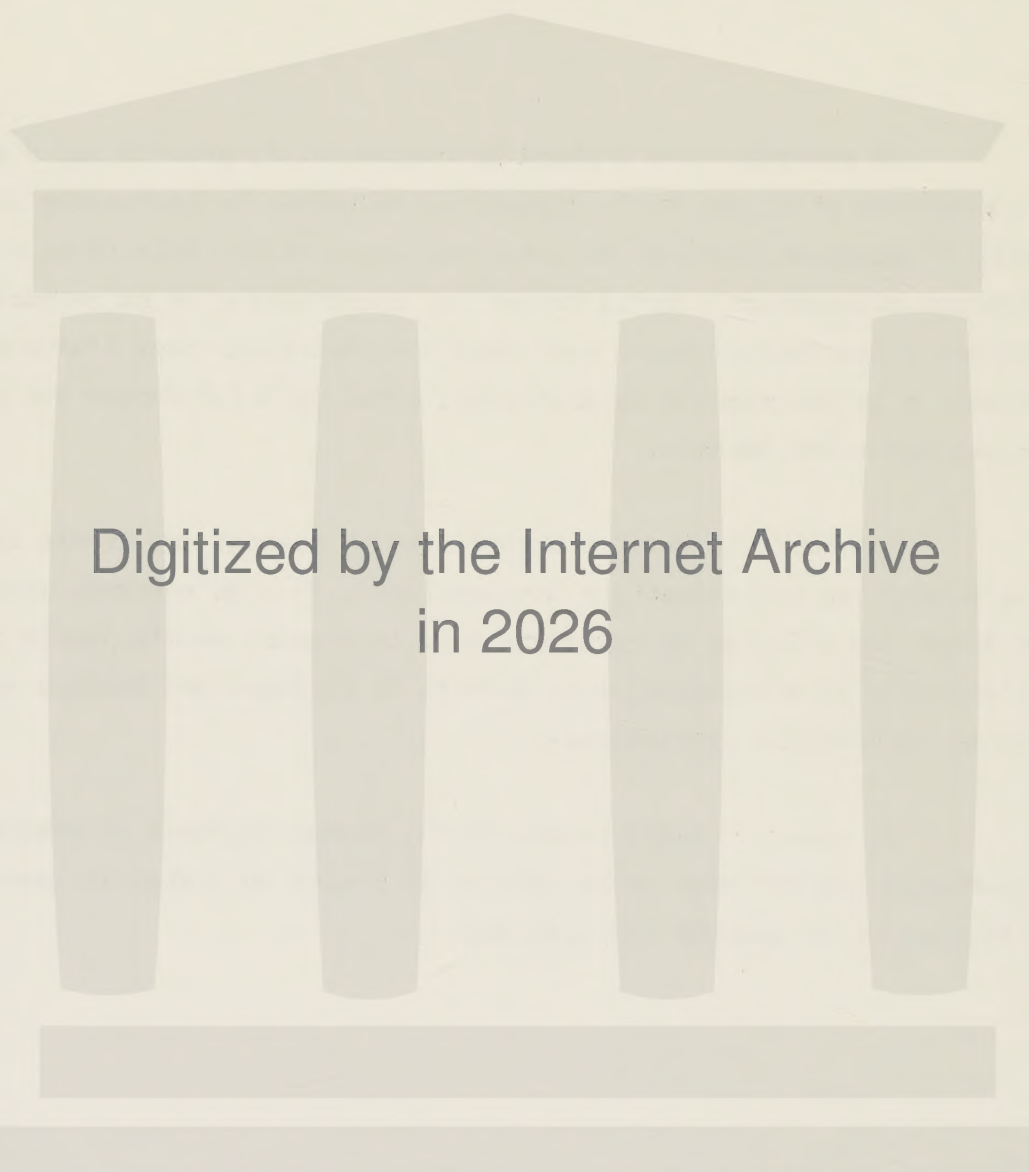
Henri Michaux.

Remerciements.

Je remercie tout d'abord le Professeur J. Friedel qui m'a accueilli au Laboratoire et a bien voulu diriger cette thèse. Le Professeur P.G de Gennes a donné l'impulsion initiale de cette recherche et m'a éclairé au cours de précieuses discussions ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance. Plusieurs idées fondamentales sont dues à G. Deutscher dont l'aide me fut constante ; je lui exprime ma gratitude, ainsi qu'à J.P Burger qui m'a guidé avec une attention amicale.

Mademoiselle Hesse a assuré avec dévouement une partie importante de ce travail en effectuant les évaporations ; je l'en remercie vivement en même temps que l'équipe de cryogénie dont le secours ne m'a jamais fait défaut, et l'ensemble de mes camarades du Service de Physique des Solides qui ont su créer une atmosphère sympathique.

Je remercie enfin Madame Kakou, Madame Touchant et Monsieur Saint-Martin qui ont bien voulu assurer la frappe du texte, le dessin des figures et le montage des planches.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550415_0031

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	1
<u>1ère Partie : Effet Meissner dans des supraconducteurs inhomogènes .</u>	3
<u>Chapitre I - Généralités</u>	4
I - Introduction : l'effet de proximité	4
II - Principe de détection de l'effet Meissner dans N	6
III - Les autres méthodes de mesure de $(NV)_N$	8
1°) Mesure de T_{CNS}	8
2°) Mesures du spectre d'excitations	9
IV - Les avantages de la méthode de l'effet Meissner	10
V - Mode de préparation des échantillons	11
VI - Cryogénie	12
<u>Chapitre II - Résultats qualitatifs et problèmes d'échantillons</u>	14
I - Résultats qualitatifs.....	14
II - Qualité de l'interface N/S : discussion	16
1°) Absence d'une couche d'oxyde entre S et N	16
2°) Problèmes de diffusion, anomalies de cristallisation dans les bilames	17
3°) Conclusion sur la technique d'évaporation.....	18
III - Mesure de la résistivité résiduelle des couches N	19
IV - Etude de l'homogénéité des couches N	20
<u>Chapitre III - Théorie</u>	22
I - Supercourants dans l'effet de proximité en régime non saturé....	22
II - Définition du phénomène de saturation	25
III - Calcul en régime saturé près de T_{CN}	26
IV - Définition d'une température de saturation	29
V - Discussion de la validité du modèle	30

	PAGES
<u>Chapitre IV : Résultats expérimentaux</u>	33
A - <u>Ag et Cu</u>	33
I - Existence d'une température de saturation	33
II - Etude expérimentale du régime non saturé	33
III - Etude expérimentale en régime saturé	35
B - <u>Cd et Zn</u>	38
IV - Existence d'une température de saturation, comportement en régime saturé	38
V - Etude en régime non saturé	40
<u>Chapitre V : Conclusion sur la détermination de $(NV)_N$ par étude de l'effet Meissner dans des supraconducteurs inhomogènes</u> .	43
I - Conclusion sur la validité de cette méthode	43
II - Quelques remarques	45
<u>2ème partie : Effet Meissner dans des supraconducteurs en régime métastable</u>	47
<u>Chapitre VI : Introduction</u>	48
I - Barrière de surface. Théorie des états métastables aux faibles valeurs de κ	49
II - Théorie des états métastables aux moyennes valeurs de κ	53
III - Etude expérimentale du retard à la condensation	54
IV - Mise en évidence expérimentale de la surchauffe	55
<u>Chapitre VII : Mesure des champs de surchauffe et de retard à la con- densation dans des échantillons colloïdaux</u>	56
I - Une expérience sur les états métastables aux faibles valeurs de κ mesure de $\kappa(T)$ pour un colloïde de mercure.	57
II - Une expérience sur les états métastables aux moyennes valeurs de κ : mesure de κ sur des alliages dilués d' $^{119}\text{InBi}$ en fonction de la concentration.	60
III - Etats métastables dans l'effet de proximité avec un métal normal	63

<u>Chapitre VIII : Etude d'une interruption de l'état de surchauffe</u>	
<u>par irradiation β^-</u>	65
I - Description de l'expérience	65
II - Interprétation des résultats dans un modèle d'échauffement local	67
 Conclusion	 73

INTRODUCTION

=====

Le phénomène de la supraconductivité se caractérise par les deux propriétés fondamentales suivantes :

- a) **superfluidité** : il peut exister dans un supraconducteur des courants permanents en l'absence de toute source de potentiel.
- b) effet d'exclusion du flux magnétique, dit effet Meissner : lorsqu'on applique un champ magnétique faible à un supraconducteur, il se forme des supercourants dans le métal, qui ont pour effet d'écranter totalement le champ magnétique à l'intérieur.

Nous avons étudié ce dernier effet dans deux situations expérimentales particulières.

Première situation : Cas d'un supraconducteur inhomogène, constitué par un métal normal N (qui peut être un supraconducteur considéré au-dessus de sa température critique), mis en bon contact électrique avec un supraconducteur S. La supraconductivité ainsi induite dans N par la présence de S peut donner lieu à un effet Meissner dans N, dont l'amplitude dépend de la température, de la résistivité du métal normal et de son interaction électron-électron. Dans la première partie de notre travail, nous avons montré que l'on peut, par ce moyen, déterminer cette interaction. Nous l'avons ainsi mesurée dans deux métaux où elle n'est pas connue : l'argent et le cuivre ; nous avons montré qu'elle est attractive : ces deux métaux doivent donc devenir supraconducteur à basse température.

Deuxième situation : Cas d'un supraconducteur de première espèce en régime métastable, c'est à dire dans lequel l'effet Meissner persiste au dessus du champ critique thermodynamique pour lequel les phases supraconductrice et normale ont même énergie (état de surchauffe) ou bien au contraire, dans lequel l'état normal subsiste en dessous de ce champ (état de retard à la condensation). Nous avons montré qu'il était possible d'observer la limite intrinsèque d'existence de tels états, tant sur des métaux purs que sur des alliages : on obtient ainsi une mesure

du paramètre de Ginzburg-Landau κ dans des supraconducteurs de première espèce. Nous avons également mis en évidence le caractère métastable de tels états en montrant que l'on pouvait interrompre l'état de surchauffe par irradiation β^- , situation analogue à celle de la chambre à bulles.

PREMIERE	PARTIE
----------	--------

Effet Meissner dans des supraconducteurs inhomogènes.

CHAPITRE I

Généralités

I - INTRODUCTION : L'EFFET DE PROXIMITE.

Si l'on dépose un métal normal N en bon contact électrique avec un supraconducteur S, des paires de Cooper de S peuvent diffuser dans N, tandis que des électrons de N pénètrent dans S. Le second effet produit une perturbation de l'ordre supraconducteur dans S au voisinage de l'interface. Du premier effet résulte au contraire l'apparition d'un ordre supraconducteur dans N ; mais comme les paires de Cooper ont une durée de vie finie dans N, cet ordre ne se manifeste qu'au voisinage de l'interface.

Les premières études théoriques ont été faites en 1964 par de Gennes⁽¹⁾ et par Werthamer⁽²⁾, qui ont établi dans la limite "sale" (libre parcours moyen des électrons petit) où une approximation de diffusion est possible, les conditions aux limites permettant de raccorder le potentiel de paires Δ de part et d'autre de l'interface, en fonction de l'interaction électron-électron V , de la densité d'états N , et du coefficient de diffusion D dans S et N :

$$\frac{\Delta_S(o^-)}{N_S V_S} = \frac{\Delta_N(o^+)}{N_N V_N} \quad (I - 1)$$

$$\frac{D_S}{V_S} \frac{d\Delta_S(o^-)}{dx} = \frac{D_N}{V_N} \frac{d\Delta_N(o^+)}{dx}$$

La forme obtenue pour le potentiel de paires est montrée fig. 1. Dans S intervient la longueur d'extrapolation $b = \Delta_S(o^-) / \frac{d\Delta_S(o^-)}{dx}$. Dans N le potentiel de paires décroît approximativement en e^{-Kx} . On a :

$$b = \left(\frac{N_S D_S}{N_N D_N} \right) K^{-1}$$

(I - 2)

$$K^{-1} = \left(\frac{\mu_0 D_N}{2\pi k_B T} \right)^{1/2}$$

Ces longueurs sont en général de quelques milliers d'Å⁰

Si l'on applique un petit champ magnétique du côté N, on peut définir en chaque point une profondeur de pénétration $\lambda_N(x)$ inversement proportionnelle au potentiel de paires $\Delta(x)$, donc un paramètre de Ginzburg-Landau côté N^(11b et 18) :

$$\kappa_N(x) = \frac{\lambda_N(x)}{K^{-1}} = \kappa_N(0) e^{Kx}$$

Loin de l'interface, on a un comportement de supraconducteur type II (grande profondeur de pénétration) et près de l'interface si $\kappa_N(0)$ est petit, un comportement de supraconducteur type I (faible profondeur de pénétration), la passage de l'un à l'autre se faisant assez rapidement du fait de la variation exponentielle de $\kappa_N(x)$. Loin de l'interface, le champ pénètre donc librement, jusqu'à une distance ρ telle que $\kappa_N(\rho) \approx 1$; il parvient ensuite assez rapidement dans la région de faible profondeur de pénétration où il se trouve complètement stoppé. Cet argument qualitatif montre que l'écrantage du champ magnétique dans N (effet Meissner induit) se produit assez brutalement (fig. 2). Les ordres de grandeur de ces longueurs sont :

$$\rho = K^{-1} \text{Log} \frac{1}{\kappa_N(0)} \approx \text{quelques milliers d'Å}^0$$

$$\lambda_N(0) \approx \text{quelques centaines d'Å}^0$$

En utilisant leurs conditions aux limites, de Gennes⁽¹⁾ et Werthamer⁽²⁾ ont calculé la température critique T_{CNS} d'un bilame en fonction des épaisseurs et des résistivités de S et N ainsi que du paramètre $(NV)_N$. Les premières mesures de T_{CNS} ont été faites par Hilsch⁽³⁾ principalement sur des bilames Pb/Cu et Pb/Ag, puis par Minnigerode⁽⁴⁾, Hauser⁽⁵⁾, Clarke⁽⁶⁾, etc...

A la même époque, Saint-James et de Gennes⁽⁷⁾ calculent le spectre des excitations élémentaires dans les bilames N/S. Les premières mesures d'effet tunnel

sont faites par Adkins⁽⁸⁾. Un peu plus tard, des mesures d'impédance de surface sont effectuées par Fischer⁽⁹⁾ et des mesures de conductivité thermique par Lindenfeld⁽¹⁰⁾. Le groupe d'Orsay étudie principalement le champ de basculement⁽¹¹⁾ Hb (équivalent du champ critique thermodynamique) par l'effet tunnel et l'effet Meissner. Les tentatives faites pour déterminer l'interaction électron-électron par une mesure de l'effet Meissner côté N se heurtent à des difficultés

a) expérimentales : aucun effet n'est trouvé sur les bilames Pb/Cu dans la gamme de champ voulue⁽¹²⁾.

b) théoriques : Deutscher et Hurault⁽¹³⁾ montrent sur des bilames InBi/Zn que l'on peut observer de l'effet Meissner dans Zn à des températures 2 à 3 fois supérieures à T_{CN} , mais ne peuvent pas tirer la valeur de $(NV)_N$ à cause d'un désaccord quantitatif avec la théorie. En 1968, ce désaccord est en partie levé⁽¹³⁾ mais un problème subsiste à basse température.

D'une façon générale, la détermination de $(NV)_N$ pour les métaux normaux semble très délicate. Les valeurs proposées dans la littérature⁽⁶⁾ ont une marge d'erreur telle que l'on n'est même pas sur de leur signe ; cependant, les valeurs données comme les plus probables sont positives, et de l'ordre de grandeur de celle proposées dans un calcul théorique par Morel et Anderson⁽¹⁵⁾ : $NV \approx + 0,1$ pour Cu.

La détermination de ce paramètre a été rendue possible d'une part par l'amélioration du système de détection de l'effet Meissner, et d'autre part par le calcul d'un modèle théorique dû à G. Deutscher⁽¹⁴⁾ dont la principale nouveauté consiste à étudier en détail les courants d'écran à une certaine distance (petite) de l'interface.

II - PRINCIPE DE DETECTION DE L'EFFET MEISSNER DANS N.

Nous avons utilisé la méthode de Schawlov et Devlin⁽¹⁶⁾. La stabilité a été améliorée en utilisant le schéma⁽¹⁷⁾ montré sur la figure 3 : L est une bobine détectrice composée de 3 couches de 10 spires de fil de cuivre émaillé ($\phi = \frac{1}{10}$ mm) entourant l'échantillon, C une capacité de 2 700 pF. Les oscillations à la fréquence propre du circuit ($\nu \approx 1,4$ MHz) sont entretenues au moyen d'une diode BD₁ General Electric polarisée à une tension convenable (et aussi constante

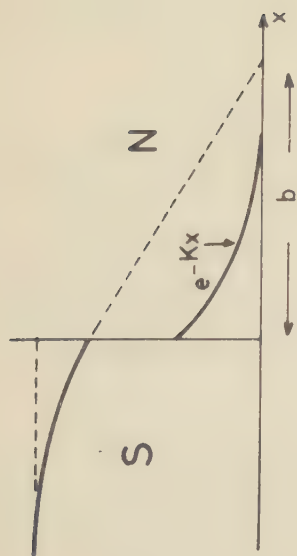


Fig. 1 : Forme du potentiel de paires

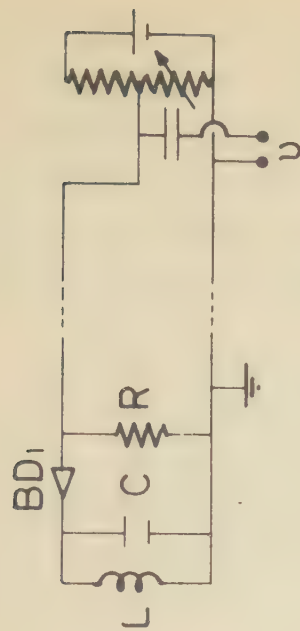


Fig. 3 : Détection de l'effet Meissner

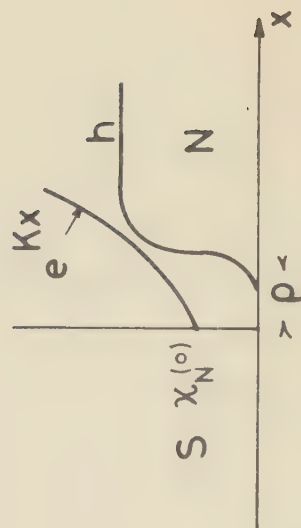


Fig. 2 : Effet Meissner dans N

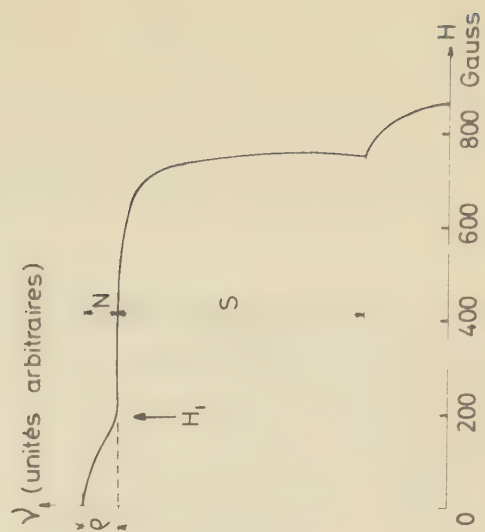


Fig. 4 : Aspect d'un enregistrement $v(H)$

que possible) par une résistance de 100 Ω et une pile au mercure. Le signal, qui passe par les deux fils de polarisation, est simplement découplé par une petite capacité puis amplifié et envoyé sur un fréquencesmètre digital Rochar, muni d'un convertisseur digital-analogique permettant de sélectionner 2 ou 3 des digits. On envoie le signal correspondant en ordonnée sur un enregistreur X-Y qui trace le champ magnétique appliqué en abscisse.

Le système, qui ne nécessite que deux fils de mesure dans le cryostat, est donc très commode ; l'oscillateur étant entièrement plongé dans l'hélium liquide, il est de plus très stable (au cycle près). Les variations de fréquence sont proportionnelles aux variations de la profondeur $\delta\rho$ sur laquelle le flux magnétique est exclu (sauf si $\frac{\partial\rho(H)}{\partial H}$ est grand, ce qui donne lieu à un effet de pic) :

$$\delta\nu = \frac{\nu}{2d} \left(\delta\rho + H \frac{\partial\rho(H)}{\partial H} \right) \approx \frac{\nu}{2d} \delta\rho \quad (I - 3)$$

où d est la distance séparant l'échantillon de la bobine (le signal alternatif étant totalement écranté par la couche supraconductrice, on ne mesure la pénétration du champ statique que sur la face externe du film). La sensibilité est d'autant plus grande que la fréquence ν est élevée et la distance d petite. Dans le système antérieurement utilisé par le groupe d'Orsay (oscillateur à lampes), la fréquence était 4 à 5 fois plus faible et la stabilité environ 10 fois moins bonne, d'où un gain en précision de 40 à 50 fois.

L'échantillon est un cylindre de verre sur lequel on a évaporé une couche S, puis une couche N (voir § V) ; on applique un champ magnétique statique parallèlement à l'axe du cylindre ; en champ faible, s'il y a un effet Meissner dans N, le champ se trouve écranté à une distance ρ de l'interface (fig. 2) ; en faisant croître le champ, on observe (fig. 4) une première petite décroissance de la fréquence (pénétration de flux) de l'ordre de quelques centaines de cycles, qui s'infléchit pour un champ de 200 à 300 G à 1,3°K. L'effet Meissner se trouve alors complètement détruit dans N. Quand on continue à faire croître le champ, on observe une lente décroissance due à la pénétration dans S, qui devient de plus en plus rapide en champ fort, puis un effondrement très brutal de quelques milliers de cycles au champ critique thermodynamique H_c quand le champ pénètre sur toute l'épaisseur de S (à l'exclusion du tégument superficiel sur la surface de S en

contact avec le verre, si S est du plomb ; profondeur de peau à l'état normal : quelques dizaines de μ).

La sensibilité de la bobine détectrice est déterminée par le rapport de cette deuxième décroissance de la fréquence à l'épaisseur de S (0,2 à 0,3 cycle par Å). L'épaisseur correspondant à la petite décroissance initiale détermine la distance d'écran ρ . La stabilité étant de l'ordre de 1 cycle, on peut détecter des variations de ρ de 3 à 5 Å.

III - LES AUTRES METHODES DE MESURE DE $(NV)_N$.

Nous allons maintenant procéder à une brève revue des méthodes classiquement utilisées pour déterminer $(NV)_N$, en examinant les problèmes qu'elles posent tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

1°) Mesure de T_{CNS}

La théorie n'a été faite complètement que dans la limite de Cooper⁽¹⁾ où S et N sont assez minces pour que le paramètre d'ordre soit constant (la seule approximation étant que les deux métaux ont même fréquence de Debye ω_D ; de Gennes mentionne que cette restriction pourrait être levée en raffinant les calculs) :

$$k_B T_{CNS} = 1,14 \hbar \omega_D e^{-\frac{1}{(NV)_{eff}}} \quad (I - 4)$$

$$(NV)_{eff} = \frac{V_N N_N^2 d_N + V_S N_S^2 d_S}{N_N d_N + N_S d_S}$$

(V interaction électron-électron, N densité d'états, d épaisseur dans N et S).

La sensibilité n'est pas très grande car $(NV)_{eff}$ doit être calculé par le logarithme de la quantité mesurée T_{CNS} . De plus, les difficultés expérimentales sont considérables : on doit pratiquer les évaporations sur support refroidi à basse température et faire les mesures in situ, afin d'obtenir des épaisseurs à peu près régulières (les films sont ultraminces : $d < 500$ Å) et d'éliminer les moindres traces d'interdiffusivité ; mais les épaisseurs restent mal connues. De plus les couches sont très poreuses et il n'est pas évident⁽⁶⁾ que $(NV)_N$ ainsi déterminé soit celui du métal massif.

Si les films ne sont plus minces, la théorie n'a été faite que dans la

limite "sale" :

$$k_B T_{CNS} = k_B T_{CS} - \frac{\pi}{4} (\chi D_S / (d_S + b)^2) + \pi \chi D_S (b / (d_S + b)^3) e^{-2Kd_N}$$

où

$$b = \left(\frac{N_S D_S}{N_N D_N} \right) K^{-1}$$

(I - 5)

$$K^2 = \frac{2\pi k_B T}{\chi D_N} \left(1 - \frac{2N_N V_N}{1 - CN_N V_N} \right)$$

$$C = \text{Log}(1,14 \chi \omega_D / k_B T) - 2$$

(D coefficient de diffusion, d épaisseur de S et N)

On voit que T_{CNS} est peu sensible à $(NV)_N$: les variations de T_{CNS} avec $(NV)_N$ sont en pourcentage de l'ordre de $(NV)_N$. Or les calculs théoriques ne sont valables qu'à 10% près (on peut s'en convaincre⁽¹⁸⁾ en calculant b pour $V_N = 0$, cas où un calcul exact est possible). A ceci s'ajoutent les imprécisions expérimentales sur les libres parcours moyens et les épaisseurs, qui sont encore de l'ordre de 10%. Il en résulte finalement une marge d'erreur considérable sur la valeur de $(NV)_N$. Dans le cas du cuivre par exemple, de Gennes⁽¹⁾ a analysé les expériences de Hilsch et donne l'estimation $(NV) \sim + 0,05$; mais en admettant une incertitude de 10 % au total sur K, il estime la marge d'erreur à
 $- 0,06 < NV < + 0,10$.

2°) Mesures du spectre d'excitations.

La théorie n'a été faite complètement que dans des cas particuliers. Les calculs de Saint-James et de Gennes, pour un bilame "propre" avec réflexions spéculaires, prévoient un spectre d'excitation anisotrope : les états excités de plus faible énergie mesurent le paramètre d'ordre dans N et sont sensibles à la valeur de $(NV)_N$, mais ces états correspondent à des trajectoires parallèles à l'interface. Les trajectoires perpendiculaires à l'interface sont peu sensibles à la valeur du paramètre d'ordre dans N, car elles opèrent une moyenne de cette valeur avec celle dans S qui est plus grande.

a) Le technique de l'effet tunnel, qui mesure préférentiellement les trajec-

toires perpendiculaires à l'interface, est donc mal adaptée à la détermination de $(NV)_N$. Adkins⁽⁸⁾ estime pour Cu : $(NV) \approx -0,01$ avec une marge d'erreur $-0,10 < (NV) < +0,06$.

b) l'impédance de surface mesure les excitations parallèles à l'interface, c'est donc en principe une bonne méthode pour déterminer $(NV)_N$. Cependant se pose un problème d'échantillon : il faut obtenir des réflexions spéculaires sur les surfaces, car dans le cas contraire il n'est pas évident que les états excités sensibles à la valeur de (NV) existent toujours. Fischer⁽⁹⁾ donne une mesure de la valeur absolue de (NV) pour le cuivre : $|(NV)| \approx 0,05$, mais pense que sa méthode est moins précise que la mesure de T_{CNS} .

c) Conductivité thermique : les possibilités sont les mêmes que pour l'impédance de surface. Il semble (G. Deutscher, communication privée) que le problème d'échantillon soit beaucoup plus simple à résoudre si l'on utilise un trilame S/N/S, la condition de réflexion spéculaire n'étant pas la même à l'interface qu'à la surface libre. Cependant il faut résoudre un problème de tri de l'information (on mesure la conductivité thermique totale support + trilame, on désire connaître la conductivité thermique de S seul) et un problème d'analyse des résultats. Le groupe de Rutgers⁽¹⁰⁾, par des mesures sur des trilames $PbBi/N/PbBi$, N étant Cu ou Ag, estime que pour Ag $(NV)_N \sim +0,06$.

IV - LES AVANTAGES DE LA METHODE DE L'EFFET MEISSNER.

Ils sont de deux types : ceux liés au principe même de la mesure, et ceux dûs au meilleur contrôle des conditions expérimentales.

1°) Avantages liés au principe de la mesure.

C'est la seule méthode pour laquelle on n'a pas à trier l'information concernant N d'autres informations : on détecte l'effet des seuls supercourants dans N directement. D'autre part, on mesure une fréquence, ce qui est un des types de mesure que l'on sait le mieux faire en physique. Cette méthode est donc à la fois directe, sûre et sensible; ses possibilités seront discutées de façon détaillée au chapitre V ; mentionnons seulement à titre de comparaison que la même imprécision de 10 % sur K^{-1} qui conduisait par la mesure de T_{CNS} à la marge d'erreur

- $0,06 < (NV) < + 0,1$, conduit par la méthode de l'effet Meissner à une erreur de 20 % seulement sur (NV).

Remarquons également que la présence d'une éventuelle couche résistante entre N et S conduit à surestimer (NV) par la mesure de T_{CNS} , et à le sousestimer par la méthode de l'effet Meissner ; cette dernière est donc plus sûre si l'on veut montrer qu'un métal doit devenir supraconducteur à basse température.

2°) Meilleur contrôle des conditions expérimentales.

Ce point sera discuté de façon détaillée au chapitre II § II. Nous ferons remarquer ici que l'on mesure des échantillons d'épaisseur supposée infinie : cette situation est plus favorable du point de vue métallurgique (diffusions éventuelles, inhomogénéités d'épaisseurs, etc...), et d'autre part les résultats ne sont pas entachés par les erreurs dues aux mesures d'épaisseurs (sauf en ce qui concerne l'étalonnage du système).

Les possibilités d'une détermination de $(NV)_N$ par mesure du champ de basculement H_b sont comparables à celles de la méthode de l'effet Meissner, mais ne possèdent pas ce dernier avantage.

V - MODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Nous allons dans ce paragraphe décrire la technique de préparation des échantillons (leur qualité sera discutée au chapitre II).

Nous utilisons la technique des films minces évaporés sous vide, sur support à température ambiante. Nous choisissons pour préparer les bilames des métaux sans solubilité mutuelle, et qui ne possèdent pas de composés intermétalliques. Afin d'éviter la formation d'une couche d'oxyde entre S et N, on évapore en premier un métal peu oxydable. Toutes ces conditions sont remplies si l'on évapore en premier une couche S de Pb, puis une couche N d'Ag, Cu, Zn ou Cd. On fait varier la résistivité résiduelle de N en évaporant des alliages dilués $AgAl$ et $CuGe$, qui ne donnent pas avec Pb de solubilité mutuelle ni de composés intermétalliques.

Les évaporations ont été faites dans un évaporateur conventionnel à effet Joule. Afin de réduire le temps séparant les évaporations de S et N, ainsi que les effets de dégazage du creuset contenant N, une alimentation électrique indépendante a été utilisée pour chaque creuset. D'autre part, le vide a été amélioré au moyen d'un piège à azote liquide. Les alliages ont été évaporés d'un seul creuset.

Afin d'obtenir la géométrie cylindrique commode pour étudier l'effet Meissner, on a évaporé les couches sur des cylindres de verre ($\phi = 1\text{cm}$) entraînés en rotation par un mouvement d'horlogerie pour que les épaisseurs soient homogènes. On contrôle celles-ci en cours d'évaporation au moyen d'une balance à quartz (nous avons utilisé en moyenne des couches de 1μ de Pb, de 6 000 Å de Ag Cu ou alliages, de 2 à $2,5\mu$ de Cd ou Zn).

Afin de mesurer les épaisseurs et les résistivités des couches N et S nous utilisons trois cylindres de verre en même temps : le premier recueille les évaporations de S puis de N, le second celle de S seulement (au moyen d'un cache), le troisième celle de N seulement. Les cylindres sont placés suffisamment loin des creusets et proches entre eux pour que les épaisseurs des films témoins soient les mêmes que celles des couches correspondantes du bilame.

VI - CRYOGENIE.

Nous avons effectué les mesures dans un petit cryostat construit à Orsay, muni d'une pompe primaire qui permet d'atteindre $1,25^\circ\text{K}$; les mesures à plus basse température ont été faites dans un système cryogénique muni d'une pompe Booster, avec laquelle on obtient $0,85^\circ\text{K}$ dans un cryostat ne comportant qu'un seul bain d'hélium. L'autonomie de ces cryostats est d'une dizaine d'heures pour une contenance de 800 cm^3 d'hélium liquide.

Nous avons mesuré les températures par la pression sur le bain, et nous les avons stabilisées au moyen d'un manomètre différentiel à huile muni d'un système de lecture du niveau⁽¹⁹⁾ utilisant la focalisation d'un faisceau lumineux par le ménisque, sur une photorésistance ; le signal correspondant est amplifié et envoyé dans une résistance de chauffage placée dans le bain d'hélium liquide. Ce système très simple donne une stabilisation de température à 10^{-3}°K dans le domai-

ne $1,3 < T < 4,2$ °K.

Le champ magnétique est fourni par un solénoïde en fil de cuivre émaillé plongé dans le bain d'azote ; on obtient des champs de 3 000 G.

CHAPITRE II

Résultats qualitatifs et problèmes d'échantillons

I - RESULTATS QUALITATIFS.

Grâce à l'amélioration, en sensibilité et en stabilité, de notre système de détection, nous avons pu obtenir pour des bilames Pb/Ag et Pb/Cu des enregistrements du type montré sur la figure 4, mettant en évidence l'existence d'un effet Meissner dans Ag et Cu ; la contribution de N a été grossie pour les besoins de la figure, elle est en général 10 à 20 fois plus faible que celle de S et nous l'étudions avec une sensibilité du convertisseur digital-analogue plus grande. Les courbes $v(H)$ montrent toujours une cassure nette pour un champ H_1 de l'ordre de 250 à 300 G, qui dépend peu de la température (sur quelques échantillons d'argent très purs nous avons trouvé un champ H_1 4 fois plus faible) : à ce champ, la pénétration du flux se trouve stoppée à l'interface. Quand le champ continue à croître, on observe une lente pénétration dans le plomb : ce régime de "pénétration anormale" dans S quand le paramètre d'ordre en surface dans S a été abaissé par l'effet de proximité avec N, a été calculé par de Gennes et Matricon⁽²⁰⁾ et étudié expérimentalement par Burger, Deutscher, Hurault et Martinet⁽²⁴⁾ : la profondeur de pénétration $\lambda(H)$ dans Pb peut être jusqu'à 4 fois plus grande que la profondeur de pénétration de London $\lambda_L(H)$, leur rapport étant une fonction croissante de H/H_c qui varie d'autant plus (près de H_c) que la longueur d'extrapolation b est petite (effet d'abaissement du paramètre d'ordre par proximité de N grand) et que κ est grand (paramètre de Ginzburg-Landau de S). Pour des champs peu supérieurs à $H_1 \approx 0,4 H_c$, ce calcul prévoit que la profondeur de pénétration anormale $\lambda(H)$ doit être de l'ordre de $2\lambda_L(H)$, donc varie peu avec H et avec b .

Nous avons choisi de définir expérimentalement ρ comme proportionnelle à la variation de fréquence entre $H = 0$ et l'extrapolation parabolique à $H = 0$ de la lente variation linéaire qui suit H_1 (fig. 4).

Nous avons constaté d'autre part que la cassure à H_1 s'estompe lorsqu'un

champ magnétique a déjà été antérieurement appliqué à l'échantillon ; les enregistrements de $v(H)$ ne sont d'ailleurs pas très réversibles, dès que le champ est arrivé à l'interface, montrant l'existence de flux piégé. Afin de pouvoir déterminer graphiquement ρ avec une précision convenable, et d'obtenir une valeur qui ne soit pas diminuée par les effets de flux piégé, nous n'avons effectué que des mesures de première aimantation à toute température (avant chaque mesure, nous retirons un instant en champ nul l'échantillon du bain d'hélium en contrôlant son réchauffement par la mesure de fréquence ν , ce qui évite de faire un transfert d'hélium pour chaque température).

1°) Ag et Cu purs.

On trouve sur Ag une distance d'écran considérablement plus forte que sur Cu, à pureté comparable. Nous verrons (chapitre II) que ceci est dû à un problème de résistivité des couches de Cu évaporés sur Pb. Exemple :

Ag pur : $\rho \approx 850\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $T = 4,2^\circ\text{K}$, et $2810\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $2,17^\circ\text{K}$ (résistivité résiduelle $\sigma^{-1} \approx 0,8 \mu\Omega \text{ cm}$)

Cu pur : $\rho \approx 130\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $T = 4,2^\circ\text{K}$, et $620\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $2,17^\circ\text{K}$ ($\sigma^{-1} \approx 2,2 \mu\Omega \text{ cm}$)

2°) Alliages AgAl et CuGe

A résistivité égale, on trouve des valeurs comparables de ρ :

AgAl $\rho \approx 240\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $T = 4,2^\circ\text{K}$, et $780\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $2,17^\circ\text{K}$ ($\sigma^{-1} \approx 2,2 \mu\Omega \text{ cm}$)

CuGe $\rho \approx 140\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $T = 4,2^\circ\text{K}$, et $620\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $2,17^\circ\text{K}$ ($\sigma^{-1} \approx 2,5 \mu\Omega \text{ cm}$).

(nous verrons que les mesures à des températures plus basses ne donnent pas d'information sur $(NV)_N$, sauf au voisinage de T_{CN}).

3°) Zn et Cd purs.

Dès que la résistivité est inférieure à $0,7 \mu\Omega \text{ cm}$, les valeurs de ρ sont en ordre de grandeur toujours les mêmes :

Zn $\rho \approx 3160\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $T = 4,2^\circ\text{K}$, $6100\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $3,19^\circ\text{K}$, $17000\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $0,9^\circ\text{K}$

Cd $\rho \approx 2400\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $T = 4,2^\circ\text{K}$, $4500\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $2,99^\circ\text{K}$, $15000\overset{\circ}{\text{\AA}}$ à $0,9^\circ\text{K}$

II - QUALITE DE L'INTERFACE N/S : discussion.

L'interprétation quantitative des mesures d'effet Meissner induit dans N suppose l'interface N/S parfaite, c'est à dire bon contact électrique et pas de couche résistante entre S et N. Nous allons maintenant discuter la qualité de l'interface obtenue par la technique décrite au chapitre I, en examinant le problème de l'existence d'une couche d'oxyde entre S et N, puis les problèmes de diffusion et les anomalies de cristallisation dans les bilames.

1°) Absence d'une couche d'oxyde entre S et N.

Deux types d'oxydation sont possibles : l'oxydation chimique par des molécules d'oxygène à l'interface, l'oxydation électrochimique au contact d'un métal moins anodique en présence de molécules d'eau.

a) Oxydation chimique.

Nous nous sommes assurés de la reproductibilité des mesures sur différents échantillons lorsqu'on varie la qualité du vide (5.10^{-7} à 10^{-5} Torr), et l'intervalle de temps séparant la fin de l'évaporation de plomb du début de celle du métal normal (20 secondes à 90 secondes). Cette reproductibilité, même quand les conditions sont délibérément mauvaises, montre que l'oxygène piégé à l'interface joue un rôle négligeable.

b) Oxydation électrochimique.

Son rôle a été mis en évidence par Hauser^(5 b) sur des films poreux évaporés à basse température : elle produit une détérioration rapide de l'interface à température ambiante et sous atmosphère.

Nos films, préparés à température ambiante sont beaucoup moins poreux et nous n'avons observé aucun effet de vieillissement sur des durées d'une dizaine de jours à température ambiante et sous atmosphère non séchée ce qui montre que les deux types d'oxydation ne jouent pas dans notre cas.

Par ailleurs, les qualités mécaniques de l'interface sont certainement fort bonnes car nous avons sur plusieurs bilames répété les mesures d'effet Meissner après un retour soit très lent, soit très rapide à température ambiante : les mesures étaient reproductibles à 10 % près, sauf dans le cas d'un échantillon où

tout effet de proximité avait disparu.

2°) Problèmes de diffusion, anomalies de cristallisation dans les bilames.

De nombreux auteurs ont signalé des anomalies dans les bilames ; en particulier dans le système Pb/Cu (Hilsch, Minnigerode) la température critique T_{CNS} est plus basse si le cuivre est évaporé en premier ; cet effet se trouve diminué si les évaporations sont faites à basse température (et les mesures opérées in situ). Cet effet n'est pas dû à l'existence d'une couche d'oxyde se développant préférentiellement sur Pb, car il subsiste quand la formation d'une telle couche même monoatomique est impossible (Hauser^(5 b)). Deux types d'explication ont été proposés :

- explication de type I : Il y a diffusion d'un métal dans un autre. Ceci a été proposé comme une mise en garde par Roses-Innes et Serin⁽²¹⁾ à la suite de mesures de T_{CNS} sur des bilames Sn/Au : ils ont constaté que T_{CNS} est abaissée après recuit de l'échantillon. La solubilité mutuelle de ces métaux est faible, mais il existe des composés intermétalliques ; cependant, on ignore quel mécanisme de diffusion peut précisément expliquer cette diminution de T_{CNS} . En outre, ces auteurs suggèrent qu'il peut s'agir d'une amélioration du contact électrique entre S et N (l'interface n'a pas été préparée par les méthodes habituelles car la couche d'or, massive, n'a pas été évaporée ; il n'est donc pas impossible que la formation de composés intermétalliques à l'interface améliore le contact électrique).

- explication de type II : Cu cristallise en grains plus petits quand il est déposé sur Pb, que lorsqu'il est déposé sur le verre (ou inversement pour Pb) ; lorsqu'on évapore à basse température, les grains sont de toute façon plus petits donc l'effet d'irréversibilité se trouve réduit. Werthamer⁽²⁾ a souligné que le résultat de Roses-Innes et Serin pouvait s'expliquer par un recuit de la couche S améliorant le coefficient de diffusion D_S (voir Equations I - 5).

Le choix des conditions expérimentales est très différent selon que l'on croît à l'explication de type I ou II : si l'on pense qu'il peut y avoir diffusion, il est nécessaire de pratiquer les évaporations sur support refroidi à basse température (et mesures in situ) ; si l'on croît à l'explication de type II

les évaporations à basse température ne constituent (Werthamer⁽²⁾) qu'un moyen d'obtenir de faibles libres parcours moyens et des épaisseurs plus régulières.

Dans le cas de nos bilames Pb/Ag et Pb/Cu évaporés à température ambiante, nous n'avons observé aucun effet de vieillissement sur une dizaine de jours à température ambiante. Le groupe d'Orsay a montré que la résistance de bilames InBi/Zn évaporés par la même technique ne varie pas de plus de 1 % à partir des quelques secondes qui suivent la fin de l'évaporation. Nous pensons donc que les effets de diffusion sont dans ces cas négligeables.

Par contre, l'existence d'un effet de type II a été mise en évidence par Nédellec⁽²²⁾ qui a montré par des mesures résistives et des études au microscope électronique, que les tailles de grains de films d'InBi diminuent et corrélativement les résistances augmentent s'ils sont évaporés à température ambiante sur verre ou SiO et sur Al₂O₃ (la résistivité résiduelle pouvant varier d'un facteur 2,5) (ce cas diffère des cas précédemment envisagés dans la mesure où Al₂O₃ est amorphe).

Minnigerode considère le 1er type d'explication comme peu probable et le second type comme probable pour ses bilames Pb/Cu. Hauser^(5 b) arrive aux mêmes conclusions pour Pb/Pt, Pb/F et Pb/Cr.

3°) Conclusion sur la technique d'évaporation.

La technique conventionnelle d'évaporation sur support à température ambiante ne possède pas d'inconvénient sérieux :

- on ne peut de toutes façons détecter aucun phénomène de diffusion pour Pb/Ag, Pb/Cu, Pb/Zn, Pb/Cd.
- on peut diminuer les libres parcours moyens en utilisant des alliages.
- les épaisseurs sont bien contrôlées dans la limite des films épais.

Elle possède par contre sur la méthode plus sophistiquée d'évaporation sur support refroidi des avantages certains :

- la couche N n'est pas poreuse, donc on est sûr de mesurer les propriétés du "vrai" métal N
- la couche S n'est pas poreuse, donc on peut manipuler les bilames à tempé-

rature ambiante et sous atmosphère sans risque d'oxydation.

- les couches n'évoluent pas à température ambiante et résistent bien aux cyclages thermiques. Ce fait est très précieux car il permet de procéder à l'étude comparative des résistances à 300 °K et 4,2°K afin de déterminer la résistivité résiduelle de la couche N malgré l'anomalie de cristallisation.

III - MESURE DE LA RESISTIVITE RESIDUELLE DES COUCHES N.

Nous avons procédé à des mesures comparatives systématiques des résistances de chaque bilame et des films témoins de N et S, à 300°K et à 4,2°K. Nous admettons que les films témoins ont la même épaisseur que les couches correspondantes du bilame, ce qui est certainement exact dans la géométrie d'évaporation utilisée (Chapitre I § V), et que le témoin de plomb a même résistance et même rapport résistif que la couche S du bilame (ce qui est certainement vrai à 10 % près). Afin de rendre les comparaisons plus commodes, les mesures résistives ont été faites avec 4 contacts mécaniques (fils de bronze-beryllium faisant ressort) de géométrie fixée, qui ne font pas de marques sur les échantillons. Pour les films N de moyenne épaisseur et de rapport résistif pas très grand (Ag, Cu et alliages), la couche de plomb de 0,8 à 1 μ d'épaisseur a une résistance à 300°K supérieure à celle de N, donc les mesures résistives à 300°K permettent de bien étudier les anomalies de cristallisation ; à 4,2°K la résistance du plomb normal devient très faible et masque ces effets, mais on connaît le rapport résistif du témoin donc on peut par la règle de Mathiessen obtenir la résistivité résiduelle de la couche N. Pour les films N de très grande épaisseur et de grand rapport résistif, les résistances de N et S sont du même ordre à 4,2°K, on peut donc procéder directement à la comparaison des résistances résiduelles et obtenir la résistivité résiduelle de la couche N. Nous allons maintenant donner les résultats de ces mesures.

1°) Ag et AgAl : la résistance du bilame est toujours la même que celle des deux témoins en parallèle dès que la résistivité résiduelle de Ag est supérieure à 1 $\mu\Omega$ cm, et on peut déterminer cette résistivité par le rapport résistif du témoin N. Sur un film d'argent très pur, nous avons obtenu une nette anomalie de résistivité : la résistivité résiduelle du témoin étant de 0,2 $\mu\Omega$ cm, nous avons estimé (à 10 % près) celle de la couche N à 0,8 $\mu\Omega$ cm.

2°) Cu. : Contrairement au cas précédent, la résistance du bilame est toujours supérieure à celle des deux témoins en parallèle. Nous n'avons pas pu déposer sur Pb une couche de Cu de résistivité résiduelle inférieure à $2 \mu\Omega\text{cm}$, bien que le témoin correspondant ait une résistivité de 0,6 à 0,7 $\mu\Omega\text{cm}$. Cette observation avait déjà été faite par G. Fischer⁽⁹⁾, elle explique pourquoi l'effet Meissner dans Cu pur est toujours beaucoup plus faible que dans Ag pur (la résistivité de la couche N pouvant être 3 fois plus faible dans Ag). Il s'agit vraisemblablement d'un effet de cristallisation du type envisagé dans le paragraphe précédent. Pour le montrer, il faudrait faire une étude de microscopie électronique.

3°) CuGe : la différence de résistivité entre la couche N du bilame et le témoin de N s'estompe quand on introduit du Ge dans le Cu,

4°) Zn et Cd : pour des couches de 2μ d'épaisseur, la résistivité résiduelle de la couche N du bilame est égale à celle du témoin à 20 % près. Mais cette méthode ne permet pas de détecter l'existence éventuelle d'une zone de plus forte résistivité dans N au voisinage de l'interface.

IV - ETUDE DE L'HOMOGENEITE DES COUCHES N.

Les alliages AgAl et CuGe ont été évaporés d'un seul creuset. Il convenait donc de s'assurer de leur homogénéité. Or il existe un moyen simple de mesurer la résistivité locale de la couche N près de l'interface : c'est d'étudier le champ critique $H_{//}$ de la couche de plomb avec laquelle elle est en contact. Pour de faibles résistivités de N, la supraconductivité de surface dans Pb est détruite et le champ critique est H_c , mais quand la résistivité augmente, un télement superficiel peut être restauré à basse température et $H_{//}$ devient plus grand que H_c ; il tend vers H_{c3} pour les fortes résistivités. Le calcul a été fait par Hurault⁽²³⁾ et l'étude expérimentale par Burger, Deutscher, Hurault et Martinet⁽²⁴⁾, le résultat est montré sur la figure 5. Les résultats expérimentaux (fig. 6) sont les suivants :

1°) Ag, AgAl et Cu.

Le champ $H_{//}$ devient supérieur à H_c quand la résistivité résiduelle

σ_N^{-1} est plus grande que $2 \mu\Omega\text{cm}$ et il croît à peu près linéairement avec σ_N^{-1} .
L'homogénéité de ces films est donc satisfaisante.

2°) CuGe

Le champ $H_{//}$ n'est pas reproductible pour des films de même résistivité nominale ; il est d'ailleurs inférieur à celui que l'on obtient pour un film AgAl de même résistivité nominale. Les alliages de CuGe ne sont donc pas homogènes : il y a moins de Ge près de l'interface que dans le reste du film.

Cependant, les résultats expérimentaux gardent un sens si la résistivité reste constante dans les quelques centaines d'Å proches de l'interface, où l'effet Meissner se fait sentir. La mesure de $H_{//}$ permet précisément en principe, de déterminer la résistivité locale près de l'interface, qui seule joue un rôle dans le dépouillement des expériences. En fait, cette méthode est trop imprécise pour pouvoir déterminer la résistivité (nous avons supposé la résistivité de la couche de plomb toujours la même dans ce dépouillement). Nous verrons au chapitre IV que nous avons un moyen d'ajuster la valeur de σ_N^{-1} ; la courbe de la fig. 6 fournit alors une méthode intéressante pour s'assurer que l'on n'a pas commis d'erreur systématique en procédant à cet ajustement.

L'étude détaillée de la profondeur de pénétration anormale⁽²⁰⁾ (voir Chapitre II § I) permet aussi, en principe, de mesurer la résistivité locale dans N. Mais près du champ H_i la pénétration est peu sensible à b (donc à σ_N^{-1}), et près de H_c où la sensibilité est un peu plus grande, la forme de la courbe de pénétration peut être quelque peu modifiée par les erreurs d'orientation du champ. Nous n'avons donc pas utilisé cette méthode.

CHAPITRE III

Théorie

La réponse diamagnétique d'un métal N en bon contact électrique avec un supraconducteur S a été discutée par G. Deutscher⁽¹⁴⁾ dans la limite statique, l'amplitude des champs appliqués étant supposée faible. Il a montré que même à haute température, l'interaction électron-électron dans N a une forte influence sur la densité des courants d'écran au voisinage de l'interface S/N. Dans ce chapitre, nous allons développer cette étude, qui comprend deux parties bien distinctes :

1°) Un calcul à haute température dans l'approximation de diffusion (limite "sale", et en régime non saturé (c'est à dire en supposant vérifiée en chaque point du bilame la condition $\Delta/k_B T < 1$, Δ potentiel de paires, T température).

2°) Un calcul à très basse température, proche de la température critique T_{CN} de la couche normale, utilisant l'approximation de Landau-Ginzburg. Ce calcul permet d'étudier les effets de saturation à très basse température, mais il n'est pas valable dans la région de moyenne température où les effets de saturation commencent à se produire (près de l'interface). Nos expériences indiquent cependant que les résultats de ce calcul restent à peu près corrects dans cette région intermédiaire.

I - SUPERCOURANTS DANS L'EFFET DE PROXIMITÉ EN RÉGIME NON SATURÉ.

Considérons un supraconducteur S ($x < 0$) en bon contact électrique avec un métal normal N ($x > 0$), S et N étant semi-infinis. Calculons la densité de courant $J(x)$ due à la présence d'un petit champ H appliqué parallèlement à l'interface S/N. Dans la limite "sale" $j(x)$ est donnée par l'expression suivante^(13 b) :

$$j(x) = - \chi(x) A(x) \quad (\text{III} - 1)$$

où $A(x)$ est le potentiel vecteur dont dérive le champ local h (loin de l'inter-

face, le champ local est égal à H dans N et nul dans S).

Si S et N diffèrent seulement par la valeur de l'interaction électron-électron V_S et V_N (en particulier si les coefficients de diffusion sont égaux, ainsi que les températures de Debye), et si la température est assez élevée pour que l'on puisse négliger les effets de saturation en chaque point du bilame (approximation linéaire), $\chi(x)$ est donné par :

$$\chi(x) = \frac{4\pi k_B T \sigma}{c D^2} \sum_{n \geq 0} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-q_n |x-x'|}}{q_n} \Delta(x') dx' \right)^2 \quad (\text{III} - 2)$$

σ conductivité à l'état normal, $D = \frac{1}{3} v_F$ l coefficient de diffusion, et

$$q_n = \sqrt{(n + \frac{1}{2}) \frac{4\pi k_B T}{\hbar D}}$$

Prenons un modèle où $\Delta = \Delta_S$ est constant dans S, et $\Delta = \Delta_N e^{-Kx}$ dans N. Le calcul avait été fait par Hurault au voisinage immédiat de l'interface et à grande distance de l'interface dans N ; Deutscher a montré qu'on ne peut pas prévoir le comportement de $\chi(x)$ aux autres valeurs de x par interpolation entre ces limites, et qu'il est nécessaire d'effectuer le calcul pour toute valeur de x. Dans ce modèle, l'équation III - 2 devient :

$$\chi(x) = \frac{4\pi k_B T \sigma}{c D^2} \Delta^2(x) \sum_{n \geq 0} \left(\frac{2q_n}{q_n^2 - K^2} + \left(\frac{\alpha}{q_n} + \frac{1}{K - q_n} \right) e^{(K-q_n)x} \right)^2 \frac{1}{q_n^2} \quad (\text{III} - 3)$$

où $\alpha = \frac{\Delta_S}{\Delta_N(1)}$ est relié à l'interaction V_S et V_N par la condition aux limites de de Gennes (1) :

$$\alpha = \frac{\Delta_S}{\Delta_N} = \frac{V_S}{V_N}$$

A l'interface on obtient :

$$\chi(x=0) = \frac{\sigma \Delta_S^2}{4\pi c \hbar k_B T} \left(1 + \frac{1}{2\alpha} \right)^2 \psi' \left(\frac{1}{2} \right) \quad (\text{III} - 4)$$

Deutscher a calculé numériquement les solutions de l'équation III - 3, et il a montré que l'amplitude de $\chi(x)$ à une distance $x \sim q_0^{-1}$ de l'interface est fortement sensible à la valeur de α , alors qu'à l'interface même elle est beaucoup moins sensible. Ce fait, que l'on peut interpréter physiquement en disant qu'à l'interface c'est la contribution du plomb qui domine, est d'une grande importance du point de vue expérimental car il laisse espérer une détermination de (NV) sur Cu et Ag qui semblait jusqu'ici très délicate. Les résultats numériques dépendent quelque peu du choix du paramètre Kq_0^{-1} sauf si $\alpha^{-1} = 0$ ($V_N = 0$).

Dans le cas $\alpha > 0$ ($V_N > 0$), Kq_0^{-1} est une fonction bien connue de la température⁽¹⁸⁾ :

$$\text{Log } \frac{T}{T_{CN}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} K^2 q_0^{-2}\right) \quad (\text{III} - 5)$$

Pour $\alpha^{-1} < 0$ ($V_N < 0$), Hurault a suggéré l'expression suivante⁽¹⁸⁾

$$Kq_0^{-1} = 1 - \frac{1}{2\alpha} \quad (\text{III} - 6)$$

On peut alors calculer complètement les propriétés d'écrantage du côté N. On prend $A(x) = H(x - \rho)$ loin de l'interface S/N dans N, on utilise l'équation III - 1 avec les valeurs de $\chi(x)$ données dans la figure 7 et on en tire ρ . Le produit $H\rho$ est le flux exclu du côté N. Une expérience de profondeur de pénétration mesure la distance d'écran ρ (l'origine étant à l'interface). Pour différentes valeurs de $\alpha = V_S / V_N$, les figures 8a et b donnent ρq_0 en fonction du paramètre $\kappa_{oo} = \lambda_{oo} q_0$, où λ_{oo} est la valeur locale de la profondeur de pénétration à l'interface pour $\alpha^{-1} = 0$, que l'on peut tirer de l'équation III - 4 :

$$\frac{1}{\lambda_{oo}^2} = \frac{\sigma}{\hbar c^2 k_B T} \psi'\left(\frac{1}{2}\right) \Delta_S^2$$

Numériquement on obtient, moyennant une correction de 20 % sur Δ_S par rapport à Δ_{BCS} afin de tenir compte de l'abaissement du paramètre d'ordre dans S dû à la présence de N :

$$\kappa_{oo} \approx \sigma^{-1} \frac{T}{T_{CS}} \quad (\text{III} - 7)$$

(σ^{-1} résistivité résiduelle exprimée en $\mu\Omega \times \text{cm}$).

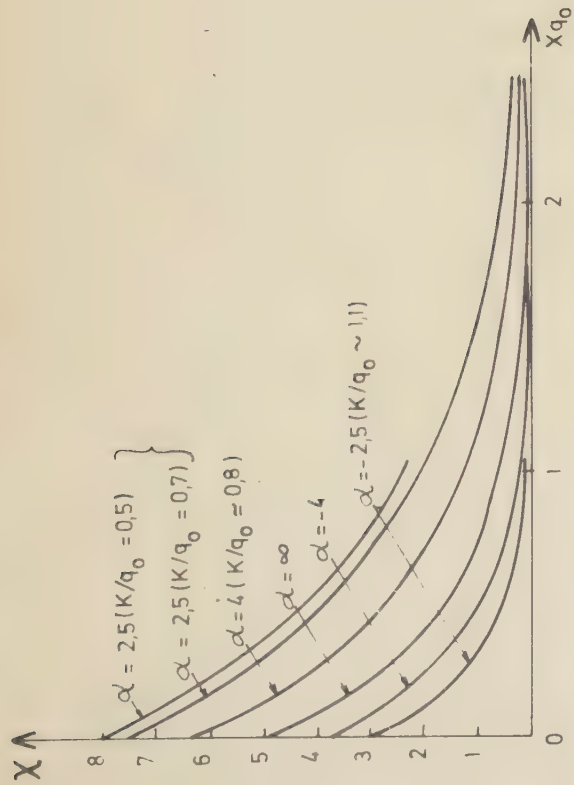


Fig. 1 : Courbes théoriques pour différentes valeurs de $\alpha = N_S V_S / N_N V_N$ et de K/q_0 (modèle $\Delta \psi = -\kappa x$; $j(x) = -\gamma(x) A(x)$; $q_0^{-1} = (N V_F / 6 \pi k_B T)^{1/2}$).

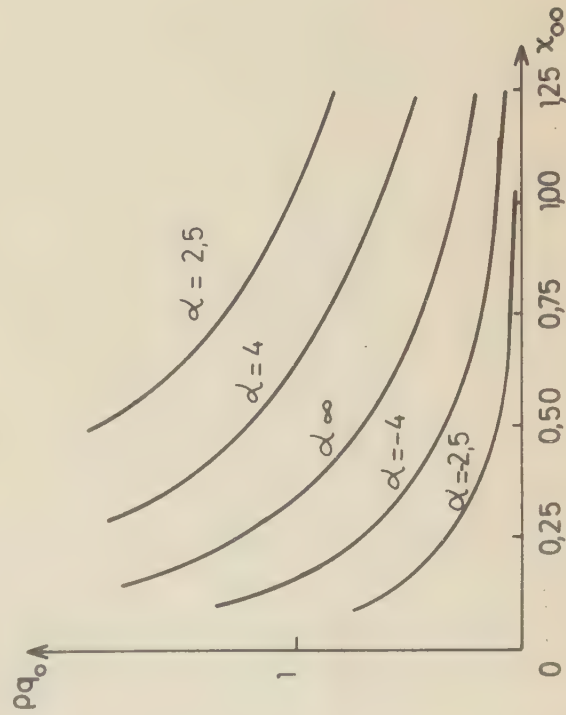


Fig. 2a : Courbes théoriques valables pour $K/q_0 (\kappa_{\infty} = \lambda_{\infty} q_0, \lambda_{\infty} \text{ profondeur de pénétration à l'interface pour } \alpha^{-1} = 0)$

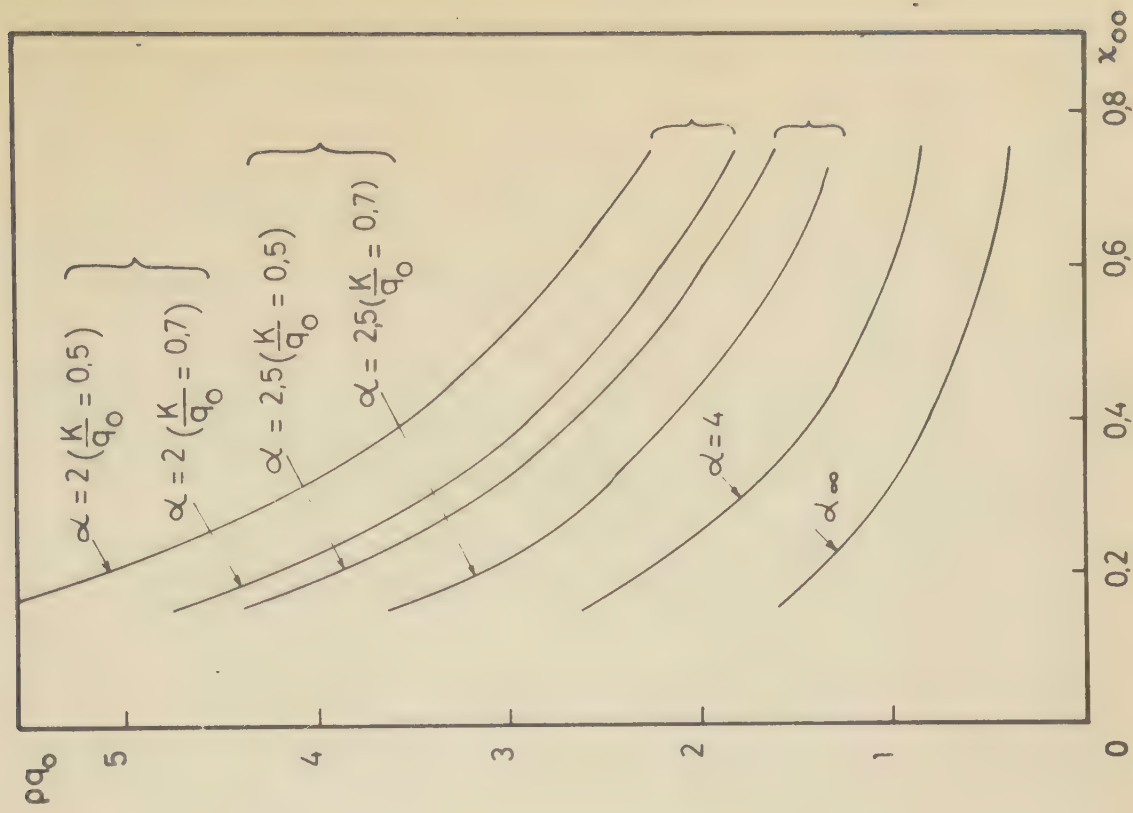


Fig. 2b : Comme fig. 2a, pour différentes valeurs de K/q_0 .

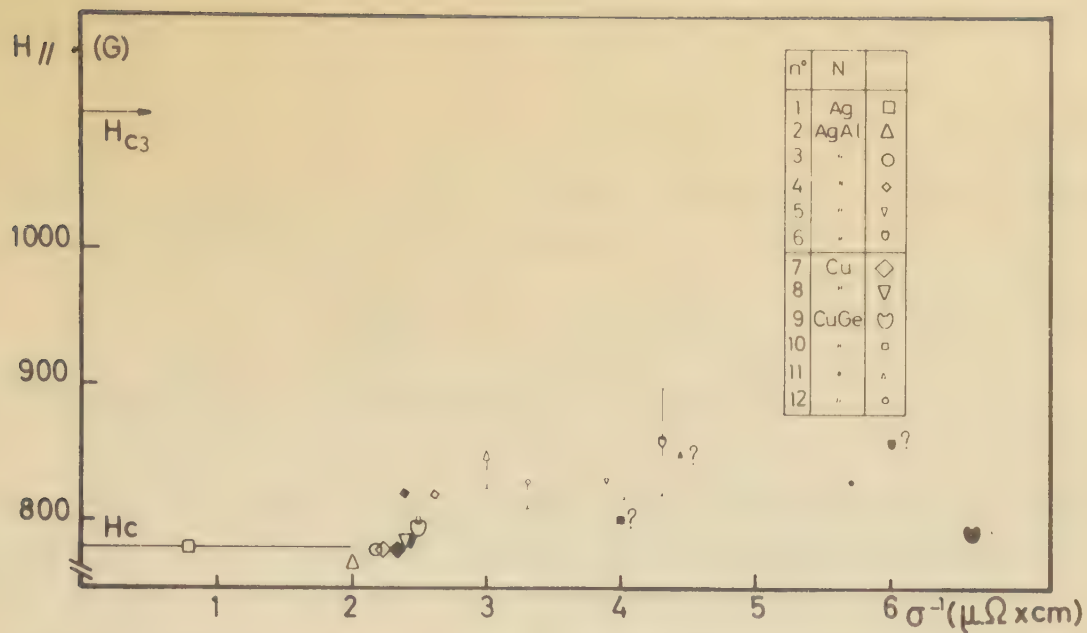


Fig. 6 : Variation expérimentale du champ critique à l'interface pour Ag, Cu et alliages. Points noirs : résistance moyenne des alliages inhomogènes.

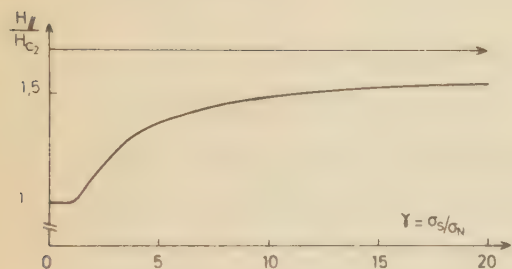


Fig. 5 : Courbe théorique : bilames InBi/Zn, $T = 0,25 T_{cs}$, réf. 23.

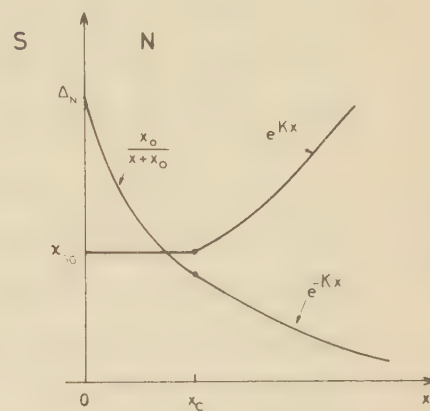


Fig. 10 : Potentiel de paires et paramètre de Ginzburg-Landau dans N en régime saturé.

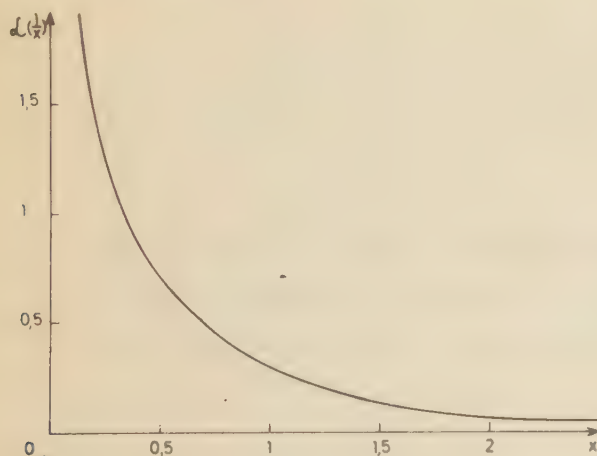


Fig. 9 : Courbe théorique $L(1/x)$ (équation III - 8)

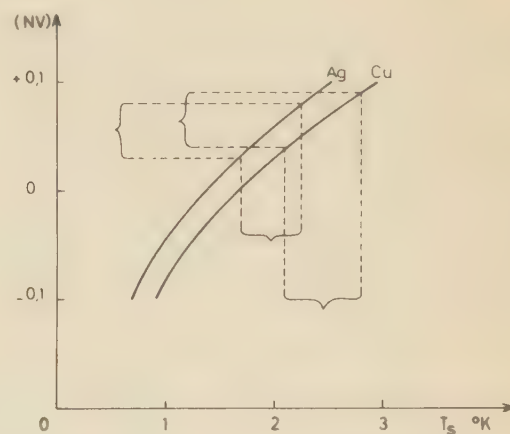


Fig. 11 : Détermination de (NV) pour Ag et Cu, par mesure de la température T_s

Remarquons que pour $\alpha^{-1} = 0$ ($V_N = 0$), nous n'avons plus à faire d'approximation, le calcul est en principe exact et donne :

$$q_0 = \int_{\kappa_{00}} \left(\frac{1}{x} \right) \quad (\text{III} - 8)$$

où la courbe $\int \left(\frac{1}{x} \right)$ est représentée sur la figure 9.

N. B. : ce calcul suppose $\Delta(x)$ inchangé par l'application du champ même dans la région $x \gg q_0^{-1}$; Hurault⁽¹⁸⁾ a montré qu'il n'en était rien, mais que cela ne modifiait pas le résultat sur ρ , $\Delta(x)$ demeurant inchangé à partir de $x \sim \rho$.

II - DEFINITION DU PHENOMENE DE SATURATION.

Nous avons dit au début de ce chapitre qu'il y a saturation lorsque la condition $\Delta/k_B T < 1$ n'est plus vérifiée partout dans l'échantillon. C'est le cas en particulier à $T = 0$ et $V_N = 0$; Falk⁽²⁵⁾ a montré que le potentiel de paires dans N ne décroît alors plus exponentiellement, mais comme $1/x$.

Si la température est finie et $(NV)_N$ petit, on pourrait penser^(18 - 26) que les effets de saturation sont négligeables dans N tant que la température reste sensiblement supérieure à T_{CN} . En fait, nous allons voir qu'il n'en est rien : des différences qualitatives de comportement dans l'effet Meissner se produisent à partir de températures très supérieures à T_{CN} . Comme dans le cas du régime non saturé, c'est ce qui se passe à une certaine distance de l'interface (et non pas loin de l'interface, ni à l'interface même) qui produit les effets les plus importants.

Un effet de saturation à $T \approx 0,8$ °K du paramètre κ côté N a été mis en évidence par le groupe de Rutgers^(10 a) sur des trilames Pb/Ag/Pb par des mesures de retard à la condensation. L'interprétation proposée était que κ_N ne pouvait en aucun cas être inférieur au κ intrinsèque de N (κ_{GG}), et que la température de saturation devait être précisément définie par la condition $\kappa_{GG} = \kappa_N(T)$. Nous allons maintenant présenter un calcul qui conduit plus explicitement à un résultat analogue pour la distance d'écran⁽²⁷⁾.

III - CALCUL EN REGIME SATURE PRES DE T_{CN} .

A une température très basse voisine de la température critique T_{CN} du métal normal, K^{-1} devient grand devant q_0^{-1} et nous sommes dans un régime local. On peut donc appliquer les équations de Landau-Ginzburg dans N là où le potentiel de paires Δ n'est pas trop grand. Nous ferons le calcul en champ nul, nous supposerons qu'il reste valable si on applique un petit champ, et nous calculerons la distance d'écran dans le cas où le champ est écranté loin de l'interface, dans une région où les équations de Landau-Ginzburg sont certainement valables ; comme nous sommes dans un régime local, les résultats obtenus devraient être corrects.

En champ nul, l'équation de Landau-Ginzburg pour le potentiel de paires s'écrit⁽²⁹⁾ :

$$C \frac{d^2 \Delta}{dx^2} = A \Delta + B \Delta^3 \quad (\text{III} - 9)$$

Près de l'interface le terme Δ^3 est prédominant, et nous avons le régime saturé caractérisé par une décroissance hyperbolique de Δ ⁽²⁶⁾ :

$$\Delta = \Delta_N \frac{x_0}{x + x_0} \quad (\text{III} - 10)$$

avec $x_0 = \frac{\sqrt{2}}{\Delta_N} \sqrt{\frac{C}{B}}$

Loin de l'interface, c'est le terme en Δ qui domine et l'on a une décroissance exponentielle :

$$\Delta = \Delta_c e^{-Kx} \quad (\text{III} - 11)$$

avec $K^{-1} = \sqrt{\frac{C}{A}}$

On peut alors chercher une solution approchée de l'équation III - 9 en raccordant les fonctions III - 10 et III - 11 ainsi que leurs dérivées premières en un point x_c , ce qui donne les deux conditions suivantes :

$$x_c = K^{-1} - x_0$$

$$\Delta_c = \Delta_N \frac{x_0}{K^{-1}} e^{Kx_c} \quad (\text{III} - 12)$$

Pour $x > x_c$, le terme d'énergie $B\Delta^3$ est supérieur à $A\Delta$, nous sommes en régime saturé. La condition pour qu'un tel régime existe est :

$$Kx_0 < 1 \quad (\text{III} - 13)$$

Appliquons maintenant du côté normal un petit champ magnétique et supposons qu'il soit écranté dans la région de décroissance exponentielle de Δ . Définissons pour $x < x_c$ une longueur de cohérence variable avec l'abscisse⁽¹⁸⁾, $K^{-1}(x)$, par :

$$x < x_c, K(x) = \frac{d^2\Delta}{dx^2} \cdot \frac{1}{\Delta} = \frac{B}{C} \Delta^2(x) \quad (\text{pour } x > x_c, K^{-1} = \sqrt{\frac{C}{A}})$$

On obtient donc la forme suivante pour le paramètre de Ginzburg-Landau local dans N :

$$\text{pour } x < x_c, \kappa_N(x) = \frac{\lambda_N(x)}{K^{-1}(x)} = \lambda_N(x) \Delta(x) \sqrt{\frac{B}{C}}$$

$$\text{pour } x > x_c, \kappa_N(x) = \frac{\lambda_N(x)}{K^{-1}} = \frac{\lambda_N(x_c)}{K^{-1}} \frac{Kx}{e^{Kx_c}} \quad (\text{III} - 14)$$

or, juste en dessous de T nous avons pour la couche N isolée les relations habituelles suivantes⁽²⁹⁾ :

$$\lambda(T) = \frac{\hbar c}{4e} \frac{1}{\sqrt{2\pi C}} \cdot \frac{1}{\Delta(T)}$$

$$\Delta(T) = \sqrt{\frac{|A|}{B}} \quad (\text{III} - 15)$$

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{C}{|A|}}$$

et

$$\kappa_{GG} = \frac{\hbar c}{4eC} \sqrt{\frac{B}{2\pi}}$$

Par continuité nous en tirons les valeurs limites de $\kappa_N(x)$:

$$\text{pour } x < x_c, \kappa_N(x) \rightarrow \text{constante} = \kappa_{GG} \quad (\text{III} - 16)$$

$$\text{pour } x > x_c, \kappa_N(x) \rightarrow \kappa_{GG} \frac{Kx}{e} \frac{e}{Kx_c}$$

Le comportement de $\kappa_N(x)$ est montré sur la figure 10.

Nous obtenons immédiatement la valeur de la distance d'écran ρ par la condition $\kappa_N(x = \rho) \approx 1$, soit (avec III - 12)

$$\rho K = \text{Log} \frac{1 - Kx_0}{\kappa_{GG}}$$

Un calcul plus exact de la distance d'écran donnerait donc, par analogie avec (III - 8) :

$$\rho K = \int \left(\frac{1 - Kx_0}{\kappa_{GG}} \right) \quad (\text{III} - 17)$$

La variation en température de x_0 est régie par la condition aux limites de de Gennes-Werthamer sur les pentes de $\Delta(I - 2)$.

1°) Cas de Ag et Cu.

L'interaction V_N étant faible, on a : $x_0 = K^{-1} = q_0^{-1}(T)$ tant que la température reste sensiblement supérieure à T_{CN} . En admettant que le calcul reste valable dans cette gamme de température, on trouve donc :

$$\rho K = \int \left(\frac{1}{\kappa_{GG}} \right) \quad (\text{III} - 18)$$

avec ⁽²⁹⁾ $\kappa_{GG} = 7,5 \cdot 10^3 \gamma^{1/2} \sigma_N^{-1}$, γ constante de chaleur spécifique électronique en ergs/cm³ $\times$ °K², σ_N^{-1} résistivité résiduelle de la couche N en $\Omega \times \text{cm}$, où la

courbe $\int (\frac{1}{x})$ est montrée sur la figure 9.

2°) Cas de Zn et Cd.

A la température où la saturation apparaît, on a $Kx_0 = 1$, donc :

$$\rho K = \int (\frac{1}{\kappa_{GG}})$$

Quand on diminue la température, Kx_0 diminue comme Kq_0^{-1} , donc il doit se produire une nouvelle croissance de ρK .

IV - DEFINITION D'UNE TEMPERATURE DE SATURATION.

Un calcul exact de la température où la saturation apparaît semble assez délicat (mais pas impossible⁽³⁰⁾) car on n'est plus en régime local, ni en régime d'approximation linéaire. Cependant, on peut mathématiquement définir une température de saturation T_s par la valeur de κ_{00} pour laquelle, en régime non saturé, la valeur correspondante de ρK est égale à la valeur limite à $T \sim T_{CN}$ (étant entendu que la valeur réelle de ρK dans ce domaine intermédiaire de température, qui n'est ni la valeur théorique en régime saturé, ni la valeur limite à basse température, reste inconnue).

Tant que K reste de l'ordre de q_0 (c'est à dire aux moyennes températures; $(NV)_N \lesssim +0,1$) on peut donner du réseau de courbes de la figure 8a la représentation approchée suivante :

$$\rho K = \int (\frac{1}{\kappa_{eff}}) \quad (III - 19)$$

avec $\kappa_{eff} = \kappa_{00} f(NV)_N$ où la fonction $\int (\frac{1}{x})$ est représentée sur la figure 9 (la fonction f de $(NV)_N$ peut se calculer numériquement avec les figures 8a et 9 ; en particulier pour $(NV)_N = 0$, f vaut 1 et la relation III - 19 devient exacte.

La forme approchée III - 19 permet un calcul simple de la température de saturation T_s définie plus haut :

$$\rho K_{\text{non saturé}} = \rho q_0 = \int (\frac{1}{\kappa_{eff}}) = \rho K_{\text{saturé}} = \int (\frac{1}{\kappa_{GG}})$$

On en tire avec III - 7 :

$$T_S \approx T_{CS} \times \frac{7,5 \cdot 10^3 \gamma^{1/2}}{f(NV)_N} \quad (\text{III} - 20)$$

(γ en ergs/cm³ °K²) (voir figure 11).

La formule III - 20 montre deux propriétés remarquables :

1°) La température de saturation reste une fraction appréciable de T_{CS} tant que $(NV)_N \gtrsim -0,1$ (et n'est donc pas du tout de l'ordre de T_{CN} , comme on pouvait le penser à priori). On peut donc certainement mesurer les $(NV)_N$ de métaux normaux supérieurs à $-0,1$ dans les systèmes cryogéniques traditionnels.

2°) La température de saturation ne dépend pas de la résistivité σ_N^{-1} . Ceci provient du fait que ce phénomène de saturation est tout à fait analogue à celui exposé dans le § II de ce chapitre, où la température de saturation était définie par la condition :

$$\kappa_N(T_S) (= \frac{\lambda(x=0)}{K^{-1}}) = \kappa_{GG}$$

Les deux valeurs de κ étant proportionnelles à la résistivité, la température T_S n'en dépend plus.

V - DISCUSSION DE LA VALIDITE DU MODELE.

Nous allons examiner les diverses approximations effectuées dans les deux types de calcul.

1°) Approximation $D_S = D_N$.

Le calcul en régime non saturé suppose ces deux résistivités égales, afin que la portée des noyaux dans les intégrales de III - 2 soit la même dans S et dans N. Dans nos expériences, cette condition n'est pas réalisée puisque nous avons utilisé du plomb pur pour S. Cependant, le noyau de plus grande portée a la portée q_0^{-1} (de l'ordre de quelques milliers d'Å) ce qui est précisément la distance ξ_0 sur laquelle le paramètre d'ordre varie dans S. L'erreur que l'on commet en utilisant du plomb pur est donc du même ordre que celle que l'on commet en supposant le paramètre d'ordre constant dans S.

2°) Approximation $\Delta = \text{constante}$ dans S.

Elle joue sur le calcul de la valeur numérique de κ_{00} (formule III - 7). On peut estimer l'erreur en calculant un modèle où $\Delta = \Delta_{\text{BCS}}$ jusqu'à une distance ξ_0 de l'interface, puis varie linéairement de façon à satisfaire les conditions aux limites de de Gennes-Werthamer à l'interface ; on trouve une valeur de κ_{00} 20 % plus grande que dans le modèle $\Delta = \Delta_{\text{BCS}}$ jusqu'à l'interface. C'est pourquoi nous avons effectué cette correction dans III - 7.

3°) Approximation sur la fréquence de Debye.

On peut voir sur les équations I - 5 et dans des calculs de Zaitsev⁽³¹⁾ que la longueur d'extrapolation b dépend logarithmiquement de la fréquence de coupure ω_D . Dans le cas de nos bilames, ω_D dans le plomb est nettement inférieure à ω_D dans N, et il n'est pas évident que l'on puisse faire l'approximation de coupure à la même fréquence ω_D dans S et N. La correction à apporter, probablement petite, va dans le sens d'une augmentation de b , donc d'une sous-estimation des valeurs expérimentales de $(NV)_N$ que nous proposerons.

4°) Validité des conditions aux limites de de Gennes-Werthamer.

On sait expérimentalement et théoriquement que ces conditions sont valables à 10 % près quand N est "sale", tout au moins dans le régime non saturé. Dans le calcul de basse température, ces conditions dont on ne connaît plus la validité n'interviennent pas, sauf pour ce qui est de la variation en température de x_0 (sur laquelle nous ne donnons pas de conclusion quantitative).

5°) Validité de la définition de T_S .

Nous n'avons pas d'évidence théorique sur ce point. Expérimentalement, nous avons constaté (Chapitre IV)

a) que ρq_0 reste bien constant pour Ag et Cu en régime saturé, pour une variation en température d'un facteur 2,2 à 2,7.

b) que ρq_0 suit la forme théorique en régime non saturé jusqu'à des températures voisines de T_S .

c) que la valeur observée de T_S pour Cd et Zn est en bon accord avec la valeur calculée connaissant le paramètre (NV) de ces métaux.

6°) Effets de saturation dans S.

Nous n'avons envisagé que les effets de saturation dans N, ce qui peut paraître quelque peu paradoxal si l'on se réfère à la définition que nous avons donnée de la saturation ($\Delta/k_B T > 1$). Ceci est justifié quand on se trouve en régime local, et l'on peut traiter la valeur du potentiel de paires Δ_S comme un paramètre indépendant. Les effets de saturation dans S sont les effets classiques sur $\Delta_{ECS}(T)$ etc...

7°) Limite "sale", limite "propre" dans N.

Nous avons déjà envisagé le cas de Pb "propre" en 1°). Le calcul en régime non saturé n'est valable que dans la limite "sale" $1 < q_0^{-1}$ (1 libre parcours moyen).

Comme $q_0^{-1} = \left(\frac{\hbar v_F l}{6\pi k_B T} \right)^{1/2}$, on voit qu'un métal peu "sale" se trouvera dans la limite "propre" à haute température, et dans la limite "sale" à basse température

$$(k_B T < \frac{\hbar v_F}{6\pi l})$$

Dans la limite "propre", de Gennes⁽²⁸⁾ a montré que si $(NV)_N = 0$, le paramètre d'ordre dans N décroît exponentiellement avec une portée

$$K^{-1} = \frac{\hbar v_F}{2\pi k_B T} ; \text{ par conséquent, si } (NV)_N = 0, \text{ lorsque } l \text{ augmente, } q_0^{-1} = K^{-1}$$

augmente jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur critique $\frac{\hbar v_F}{2\pi k_B T}$ (~ 1) qu'il ne peut

dépasser. Le calcul en régime saturé reste valable dans la limite "propre", on attend donc expérimentalement que dans un tel cas le produit ρT devienne constant à basse température, alors que dans la limite "sale" c'est le produit $\rho \sqrt{T}$ qui devient constant. Remarquons que si (NV) n'est pas petit (cas de Cd et de Zn), K n'est pas connu théoriquement dans la limite "propre" et on ne peut rien conclure sans une mesure indépendante de K^{-1} (par le champ de basculement H_b par exemple^(13 b)).

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux

Ag et Cu

I - EXISTENCE D'UNE TEMPERATURE DE SATURATION.

Lorsque l'on diminue la température, la valeur mesurée pour ρ augmente ; la théorie prévoit qu'une saturation doit se produire dans le produit ρK ,

$$\text{où } K^{-1} = q_0^{-1} = \left(\frac{Mv_F^2}{6\pi k_B T} \right)^{1/2}.$$

Cette saturation apparaît nettement dans les figures 12 a et b où l'on a porté la quantité expérimentale $\rho\sqrt{T}$ en fonction de T. Elle se produit à une température un peu plus élevée pour Cu que pour Ag, et ne dépend pas en première approximation de la résistivité de N : elle reste sensiblement la même dans un échantillon d'Ag pur de résistivité $\sigma^{-1} = 0,8 \mu\Omega \times \text{cm}$ et dans l'alliage de résistivité $\sigma^{-1} = 4,3 \mu\Omega \times \text{cm}$.

Remarquons que l'existence de cette température de saturation est mise en évidence de façon très directe ; le fait qu'elle ne dépende pas en première approximation de la résistivité constitue déjà une assez complète confirmation de la théorie par l'expérience. Par comparaison avec la théorie (figure 11) on obtient une première mesure de l'interaction de LCS, comparable pour le cuivre et pour l'argent : $(NV) \approx +0,06$, avec une marge d'erreur $+0,03 < (NV)_{\text{Ag}} < +0,08$ et $+0,04 < (NV)_{\text{Cu}} < +0,09$.

II - ETUDE EXPERIMENTALE DU REGIME NON SATURE.

Calculons d'abord la quantité $q_0^{-1} = \left(\frac{Mv_F^2}{6\pi k_B T} \right)^{1/2}$. Pour l'argent, nous

avons $\sigma^{-1}l = 0,733 \cdot 10^{-11} \Omega \times \text{cm}^2$ et $v_F = 1,4 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$, ce qui donne :

$$\text{Ag} \quad q_0^{-1} = \frac{1970}{\sqrt{\sigma^{-1}T}} \text{ \AA} \quad (\text{IV} - 1) \quad (\sigma^{-1} \text{ en } \mu\Omega \times \text{cm})$$

On peut également (Hauser^(5a)) calculer le produit $v_F l$ en utilisant la constante de chaleur spécifique γ par la relation : $v_F l = (\pi k_B / e)^2 \frac{\sigma}{\gamma}$; en prenant $\gamma = 5,65 \cdot 10^{-6} \text{ j/g} \times ^\circ\text{K}^2 = 5,94 \cdot 10^2 \text{ ergs/cm}^3 \times ^\circ\text{K}^2$, on obtient

$$\text{Ag} \quad q_0^{-1} = \frac{2200}{\sqrt{\sigma^{-1}T}} \text{ \AA} \quad (\text{IV} - 2)$$

Nous avons utilisé la relation (IV - 1) pour dépouiller les expériences (en utilisant la relation IV - 2 on obtient des valeurs de NV 20 % plus faibles). Pour le cuivre, la valeur déduite de (IV - 1) en utilisant $\gamma = 10,81 \cdot 10^{-6}$

$\text{j/g} \times ^\circ\text{K}^2 = 9,65 \cdot 10^2 \text{ ergs/cm}^3 \times ^\circ\text{K}^2$ donne :

$$\text{Cu} \quad q_0^{-1} = \frac{1550}{\sqrt{\sigma^{-1}T}} \text{ \AA} \quad (\text{IV} - 3) \quad (\sigma^{-1} \text{ en } \mu\Omega \times \text{cm})$$

Ayant mesuré la résistivité résiduelle de la couche N, on peut pour chaque échantillon calculer q_0^{-1} et $\kappa_{00} = \sigma^{-1} \times T / 7,18$ à chaque température. Les résultats sont montrés sur les figures 13 (avec les courbes théoriques de ρq_0 en fonction de κ_{00} pour différentes valeurs de $(NV)_N$).

Les échantillons n^{os} 1, 2, 3, 7, 8, 9 permettent d'étudier la variation en température pour une résistivité donnée. A l'exception du n° 1, ils suivent assez bien le réseau des courbes théoriques (la précision sur ρ est essentiellement limitée par la correction due à la profondeur de pénétration anormale dont il a été question dans le paragraphe II - I et qui devient importante aux faibles valeurs de ρ ; d'autre part pour chaque échantillon la valeur de ρ aux différentes températures est entachée par l'incertitude sur l'étalonnage). Les alliages d'argent n^{os} 5 et 6 ont été mesurés à 2,17°K : il est remarquable qu'ils donnent le même ordre de grandeur de ρq_0 (0,4) que les alliages n° 2 et 3, de résistivité deux fois plus faible et mesurés à une température deux fois plus grande : 4,2°K ; on peut faire une constatation analogue dans le cas de Cu, bien que moins nette

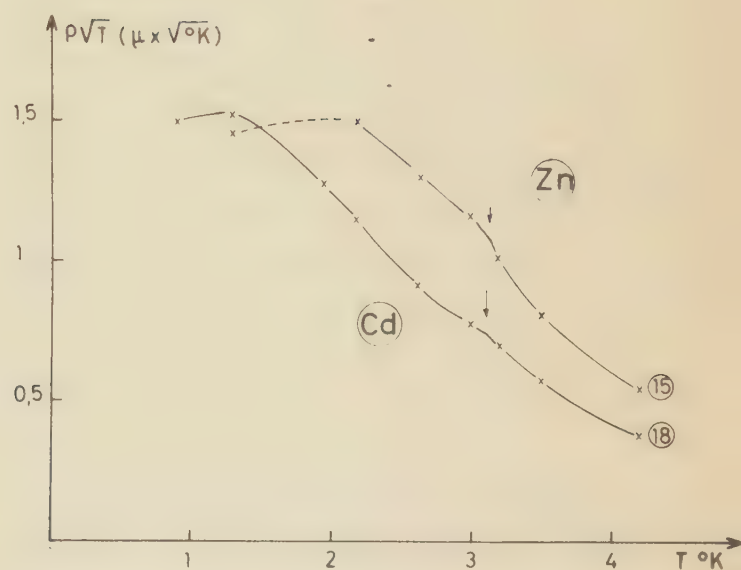
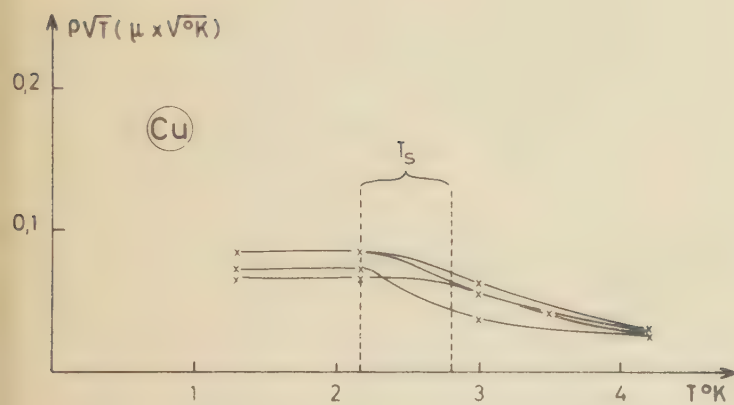
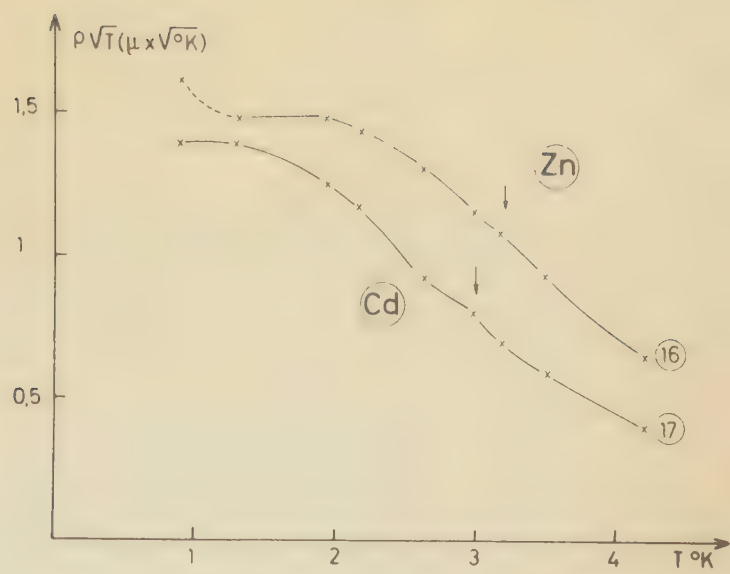
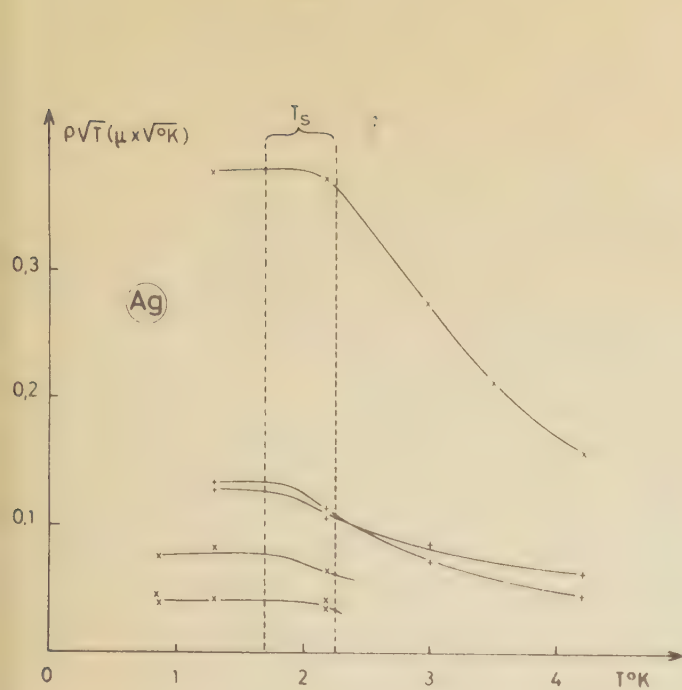
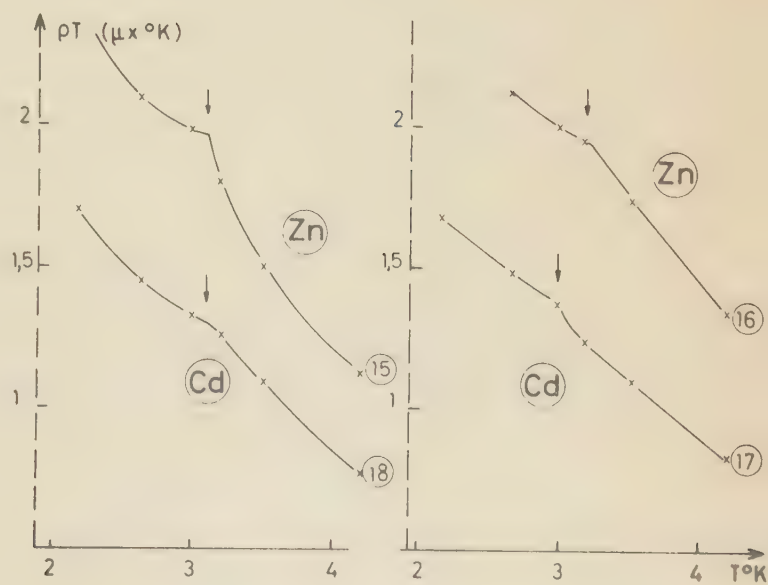


Fig. 12 : Courbes expérimentales montrant le phénomène de saturation dans Ag, Cu et alliages, ainsi que dans Cd et Zn.



car les variations de résistivité sont plus faibles ; ceci est un important point d'accord entre la théorie et l'expérience : la distance d'écran ρ n'est fonction de la résistivité de N et de la température que par leur produit $\sigma^{-1}T$.

L'échantillon n° 1 ne suit visiblement pas le réseau des courbes théoriques, les valeurs de ρq_0 étant anormalement faibles aux températures élevées ; pour cet Ag pur le libre parcours moyen est de 920 Å et l'on ne se trouve pas vraiment dans la limite "sale" sauf à basse température (voir chapitre III § V, 7°) ; les valeurs de q_0^{-1} utilisées pour le dépouillement sont alors surestimées par la formule de limite "sale" IV - 1, ce qui donne donc des valeurs de ρq_0 trop petites (sauf à basse température).

D'après les figures 13, il est clair que la valeur du paramètre de BCS pour Ag et Cu est positive, et que $+0,01 < (NV) < +0,09$. En se fondant sur les échantillons les mieux étudiés (n°s 1, 2, 3, 7, 8, 9) on obtient une valeur moyenne comparable pour Ag et Cu : $(NV) \approx +0,06$ (cette valeur serait de $+0,05$ en calculant q_0^{-1} par la valeur de γ ainsi que nous l'avons fait dans la formule IV - 2).

III - ETUDE EXPERIMENTALE EN REGIME SATURE.

La théorie prévoit que la valeur limite de ρK (c'est à dire de ρq_0 pour Ag et Cu) aux températures inférieures à T_g n'est fonction que du paramètre $\kappa_{GG} = 7,5 \cdot 10^3 \gamma^{1/2} \sigma^{-1}$, et indépendante de $(NV)_N$. Or cette valeur est une fonction assez sensible de σ^{-1} : ce fait va nous être précieux pour résoudre le problème de la détermination de la résistivité σ^{-1} . Nous procéderons en deux temps : nous montrerons d'abord que dans les cas où σ^{-1} est raisonnablement bien connue, la théorie se trouve confirmée par l'expérience ; ensuite, étant admis que la théorie est correcte, nous l'utiliserons pour ajuster la valeur de σ^{-1} dans les cas où il y a doute sur sa valeur.

1°) Etude de la validité du calcul.

Les valeurs de la résistivité σ^{-1} sont raisonnablement bien connues par l'étude comparative des résistances du bilame et des témoins (voir chapitre II

paragraphe III) pour les échantillons n^{OS} 1 à 5, 7 et 8 dont cinq sont de l'Ag et AgAl et deux du Cu pur. Or, les valeurs de κ_{GG} obtenues par les valeurs précédemment indiquées de γ , sont les suivantes (σ^{-1} en $\mu\Omega \times cm$) :

$$\begin{aligned} Ag \quad \kappa_{GG} &= 0,183 \quad \sigma^{-1} \\ Cu \quad \kappa_{GG} &= 0,233 \quad \sigma^{-1} \end{aligned} \quad (IV - 4)$$

La valeur limite $\int_0^{\infty} \left(\frac{1}{\kappa_{GG}} \right)$ s'obtient par la figure 9. L'accord est assez bon, parfois très bon, entre la valeur expérimentale limite de ρK ($= \rho q_0$) et la valeur calculée par κ_{GG} . En particulier on note l'accord pour les échantillons 1, 2, 3 dans la gamme de résistivité 0,8 à 2,2 $\mu\Omega \times cm$ où l'on a une forte variation de ρq_0 (avec une bonne précision sur ρ car la correction de profondeur de pénétration anormale est faible). D'autre part, on peut remarquer par la comparaison des résultats sur Ag et Cu, que l'accord n'est obtenu que parce que les facteurs numériques dans les formules IV - 4 sont sensiblement différents, à cause de la différence du coefficient de chaleur spécifique γ . Ainsi il est maintenant établi de deux façons différentes que γ intervient : d'une part par la valeur de la température de saturation qui est expérimentalement plus élevée pour Cu que pour Ag ; d'autre part par la valeur limite de ρK qui, à résistivité égale est plus faible pour Cu que pour Ag. Enfin, le fait que ρq_0 reste bien constant en dessous de T_S , particulièrement net pour les échantillons n^{OS} 10 et 11 entre 2,17°K et 0,85°K (alors que ρ augmente d'un facteur 1,6), constitue une bonne confirmation du modèle.

2°) Utilisation du calcul quand il y a doute sur σ^{-1} .

Pour les échantillons n^{OS} 6, 9, 10, 11, 12, la valeur mesurée de σ^{-1} est en désaccord évident avec la valeur de σ^{-1} que l'on attendrait de la mesure de $H_{//}$ (voir figure 6), cette dernière étant toujours notablement plus faible. Nous en avons conclu (chapitre II, paragraphe IV) que ces échantillons ne sont pas homogènes, que l'alliage est plus dilué près de l'interface que dans le reste de la couche.

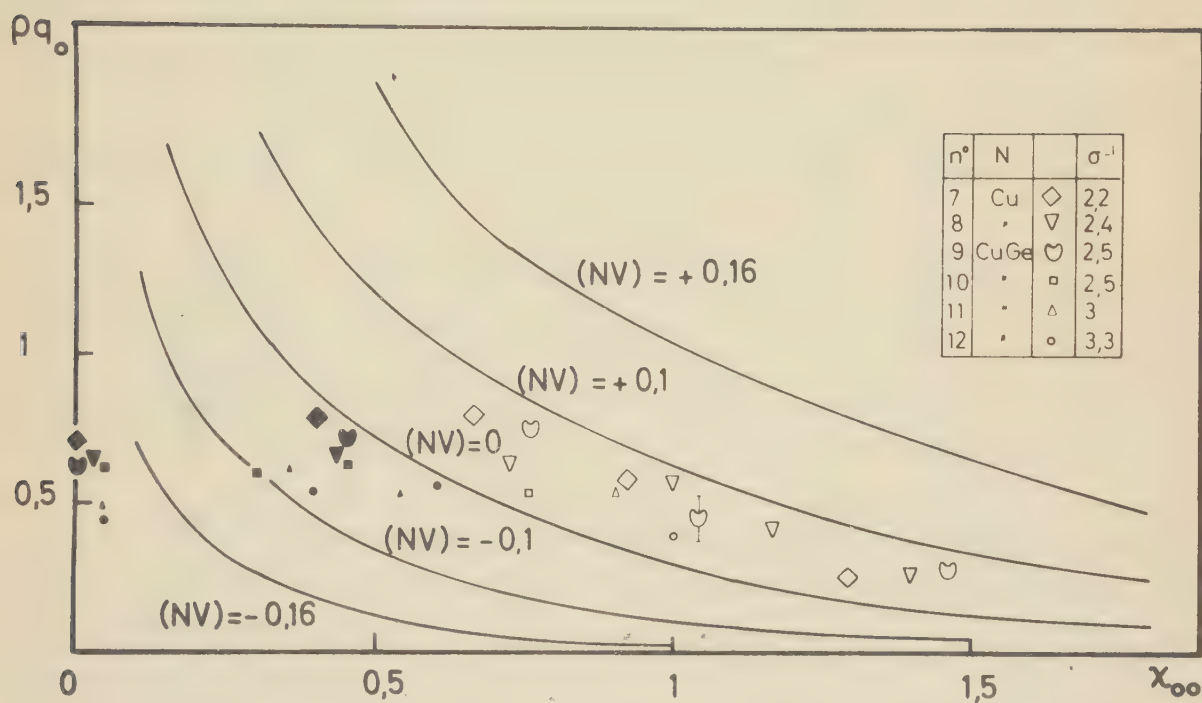
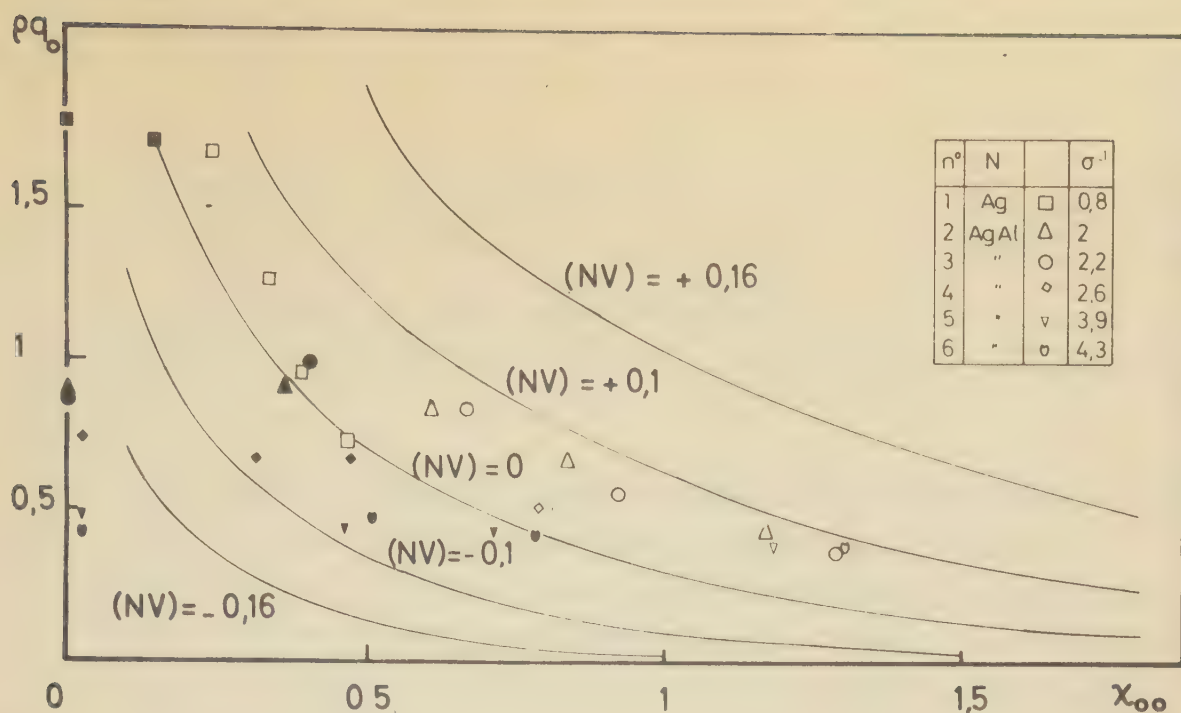


Fig. 13 a et b : Détermination de (NV) en régime non saturé, respectivement pour Ag et Cu. Les points noirs sont en régime saturé ; ceux de l'axe ρq_0 sont calculés à partir de $\mathcal{L}(1/\kappa_{GG})$ (mêmes échantillons que sur la figure 6).

Or le modèle se prête particulièrement bien à une procédure d'ajustement de σ^{-1} car, lorsqu'on fait varier σ^{-1} , $\int_{\kappa_{GG}} \left(\frac{1}{\kappa}\right)$ et ρq_0 varient en sens contraire. Pour ces échantillons, les valeurs ainsi obtenues de σ^{-1} sont données dans la figure 6 : on constate qu'elles sont conformes à ce que l'on peut attendre de la valeur de $H_{//}$.

Ce procédé d'ajustement s'étant révélé fécond, nous l'avons utilisé pour effectuer une légère correction des résistivités des échantillons n^{os} 4, 7 et 8 ; il est satisfaisant de constater que ces trois corrections, qui réduisent légèrement la dispersion des points expérimentaux dans les figures 13, réduisent également la dispersion dans la figure 6. Les résultats sur les résistivités sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
σ^{-1} du témoin de N	0,2	2	2,2	2,4	3,9	6,1	0,6	0,75	2,25	1,5	4,4	2,3
σ^{-1} de N obtenu par comparaison	0,8	2	2,2	2,4	3,9	6,1	2,35	2,45	6,6	4	4,4	5,7
précision de cette détermination %	10	20	20	20	20	20	20	20	20	30	20	10
σ^{-1} vers l'interface, par ajustement	0,8	2	2,2	2,6	3,9	4,3	2,2	2,4	2,5	2,5	3	3,3

De l'étude faite dans ce paragraphe, on peut donc conclure que la marge d'erreur sur (NV) obtenue par l'étude du régime non saturé, est principalement due à l'incertitude sur la résistivité de la couche N (et aussi sur l'étalement et la correction de profondeur de pénétration anormale), plus qu'aux variations de qualité de l'interface ; il n'est donc pas surprenant que la marge d'erreur obtenue sur (NV) par la mesure de T_S soit nettement plus faible.

B	Cd et Zn
---	----------

IV - EXISTENCE D'UNE TEMPERATURE DE SATURATION, COMPORTEMENT EN REGIME SATURE.

Pour ces deux métaux où la valeur de (NV) est sensiblement plus grande, les valeurs de la distance d'écran ρ deviennent très grandes. Pour rester dans la limite N semi-infini, il faut utiliser des films de plusieurs microns d'épaisseur. Malheureusement, de tels films ont souvent une résistivité résiduelle très faible et la condition de limite "sale" n'est plus alors réalisée. Cependant, le principe du calcul en régime saturé reste valable, et l'on s'attend à observer la saturation dans le produit ρT (limite "propre") ou $\rho\sqrt{T}$ (limite "sale"). Du fait que la température critique du métal N n'est plus très basse, K n'est plus égal à q_0 , et le comportement prévu par le modèle a été décrit par la formule III - 17 :

$$\rho K = \int_0^{\infty} \left(\frac{1 - Kx_0}{K_{GG}} \right) dx \quad (\text{III} - 17)$$

Ce comportement très particulier se trouve mis en évidence dans les figure 12 c d e sur deux échantillons de Zn (n^{OS} 15 et 16) et deux échantillons de Cd (n^{OS} 17 et 18): on observe un changement de régime dans ρT et $\rho\sqrt{T}$ à une température de saturation T_S , puis une nouvelle croissance en dessous de cette température due au terme $1 - Kx_0$ de III - 17 (dans le cas de Cd et Zn où les valeurs de ρ sont tellement grandes, (5 à 6 000 Å à 3 °K) la correction de profondeur de pénétration est négligeable et les variations de ρ avec T sont déterminées expérimentalement avec une grande précision ; seule demeure l'imprécision globale due à l'étalonnage).

Expérimentalement, la valeur de T_S est de l'ordre de 3°K pour Cd et 3,2°K pour Zn. Calculons la valeur théorique. Les constantes de chaleur spécifique sont :

$$\text{Cd } \gamma = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ j/g} \times ^\circ\text{K}^2 = 4,85 \cdot 10^2 \text{ ergs/cm}^3 \times ^\circ\text{K}^2$$

$$\text{Zn } \gamma = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ j/g} \times ^\circ\text{K}^2 = 6,85 \cdot 10^2 \text{ ergs/cm}^3 \times ^\circ\text{K}^2$$

ce qui donne pour valeur de κ_{GG} : (σ^{-1} en $\mu\Omega \times \text{cm}$) :

$$\begin{array}{ll} \text{Cd} & \kappa_{GG} = 0,165 \sigma^{-1} \\ \text{Zn} & \kappa_{GG} = 0,196 \sigma^{-1} \end{array} \quad (\text{IV} - 5)$$

On peut donc calculer $\rho K = \int \left(\frac{1}{\kappa_{GG}} \right) dT$ à $T = T_S$, en déduire ρq_0 en fonction de T au voisinage de T_S (K/q_0 est une fonction connue de T/T_{CN} , formule III - 5) ; d'autre part, on peut calculer $\kappa_{00} = \sigma^{-1} \times T/7,18$ au voisinage de T_S et en déduire par la figure 8b la valeur correspondante de ρq_0 , pour la valeur de K/q

et la valeur de $\alpha = \frac{(NV)_S}{(NV)_N}$ considérées. La température pour laquelle ces deux déterminations de ρq_0 sont égales est la température de saturation. Par ce procédé, on obtient, en prenant $(NV) = 0,17$ pour Cd et $(NV) = 0,18$ pour Zn :

$$\begin{array}{ll} \text{Cd} & T_S = 2,6 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ pour } \sigma^{-1} = 0,9 \mu\Omega \times \text{cm} \\ & T_S = 2,7 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ pour } \sigma^{-1} = 1,5 \mu\Omega \times \text{cm} \\ \text{Zn} & T_S = 3,4 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ pour } \sigma^{-1} = 0,7 \mu\Omega \times \text{cm} \text{ et } 1,4 \mu\Omega \times \text{cm}. \end{array}$$

L'accord avec les valeurs expérimentales est donc correct, compte tenu du fait qu'il n'y a aucun paramètre ajustable. Il constitue une justification assez solide de la méthode que nous avons employée pour définir T_S , en l'absence d'un calcul exact du régime saturé dans la zone de température intermédiaire.

Seul un tel calcul permettrait d'étudier correctement la forme de la remontée dans ρK au dessous de T_S . On peut cependant faire deux remarques

a) expérimentalement, la remontée se produit plus vite pour Zn que pour Cd conformément au fait que la température critique T_{CN} de Zn ($0,92^\circ\text{K}$) est supérieure à celle de Cd ($0,56^\circ\text{K}$).

b) l'ordre de grandeur de la remontée théoriquement attendue est

$$\rho K - \int \left(\frac{1}{\kappa_{GG}} \right) dT \sim \log \frac{1 - Kx_0}{\kappa_{GG}} \sim \log \frac{1}{\kappa_{GG}} = 1 - Kx_0 \sim 1$$

et les valeurs correspondantes observées pour les échantillons n^{os} 15 à 18 varient de 0,5 à 1.

V - ETUDE EN REGIME NON SATURE

Nous avons pu étudier deux échantillons de moyenne épaisseur de Cd (n^{os} 13 et 14, 7 000 à 8 000 Å) qui se trouvaient presque dans le cas "sale". La valeur de q_o^{-1} utilisée pour le dépouillement s'obtient à partir de la formule (IV - 1) en utilisant la valeur précédemment donnée de γ :

$$Cd \quad q_o^{-1} = \frac{2180}{\sqrt{\sigma^{-1}_T}} \text{ Å} \quad (IV - 6) \quad (\sigma^{-1} \text{ en } \mu\Omega \times \text{cm})$$

La figure 8b permet alors de déterminer (NV) à chaque température, en prenant soin de tenir compte de l'indexation en K/q_o (fonction de la température). Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous

n° 13 $\sigma^{-1} = 0,65 \mu\Omega \times \text{cm}$ $\int (1/\kappa_{GG}) = 2,12$ $\rho K(\text{à } 2,99^\circ\text{K}) = 2,2$						
T(°K)	$\rho(\text{Å})$	κ_{oo}	$q_o^{-1}(\text{Å})$	K^{-1}/q_o^{-1}	ρq_o	(NV)
4,2	2930	0,38	1320	1,45	2,2	0,16
3,5	4270	0,32	1450	1,49	2,9	0,175
2,99	5060	0,27	1570	1,53	3,2	0,175
2,17	6000					
n° 14 $\sigma^{-1} = 0,5 \mu\Omega \times \text{cm}$ $\int (1/\kappa_{GG}) = 2,4$ $\rho K(\text{à } 2,99^\circ\text{K}) = 1,7$						
T(°K)	$\rho(\text{Å})$	κ_{oo}	$q_o^{-1}(\text{Å})$	K^{-1}/q_o^{-1}	ρq_o	(NV)
4,2	2330	0,29	1520	1,45	1,5	0,06
3,5	3690	0,24	1670	1,49	2,15	0,10
3,2	4300	0,22	1740	1,52	2,5	0,12
2,99	4700	0,20	1800	1,53	2,6	0,12
2,17	6250					

On voit que l'échantillon n° 13 se trouve à peu près dans la limite "sale" pour $T \approx 3,5$ °K, alors que pour l'échantillon n° 14, ceci se produit pour $T \approx 3,2$ °K ; la valeur de NV, acceptable à 4,2°K pour l'échantillon n° 13, devient nettement trop faible à cette température pour l'échantillon n° 14. Nous retrouvons bien ici l'effet de limite "propre" tel que nous l'avons observé pour l'échantillon n° 1 d'Ag.

L'étude de ces deux échantillons montre que le modèle permet d'obtenir en régime non saturé et dans la limite "sale" des valeurs raisonnables de NV pour Cd (+ 0,175 dans un cas, + 0,12 dans l'autre cas, à comparer avec la valeur connue + 0,17 obtenue à partir de la température critique) ; ceci donne donc une certaine confiance dans la méthode.

Les échantillons n°^{OS} 15 à 18 sont franchement dans la limite propre et leur étude en régime saturé n'est pas possible. On peut cependant remarquer un fait surprenant : il semble que dès que la résistivité est inférieure à $0,7 \mu\Omega \times \text{cm}$ les valeurs expérimentales de ρ n'augmentent plus : elles sont de 6 à 7 000 Å à 3,2°K pour Zn, et de l'ordre de 4 500 à 5 000 Å à 3°K pour Cd. Or la résistivité de tels films a été raisonnablement bien déterminée par l'étude comparative des résistances à 4,2 °K, pour les échantillons de Cd n°^{OS} 17 et 18, la résistivité étant de 0,25 et 0,22 $\mu\Omega \times \text{cm}$, on devrait s'attendre en prenant $\kappa_{\text{GG}} \approx 0,04$ à obtenir une valeur limite de 3,2 à 3,3 pour ρK . Des mesures de Hb faites par Deutscher ^(13 b) donnent $K^{-1} \approx 4 500$ Å pour Cd à 3°K, soit une valeur limite expérimentale de 1 à 1,1 pour ρK . La valeur de κ intrinsèque de Cd semble trop faible pour pouvoir substantiellement modifier la valeur de κ_{GG} . D'autre part, il semble difficile d'accuser la qualité de l'interface, car si la non croissance de ρ aux faibles résistivités était due à l'existence d'une zone de forte résistivité à l'interface, sa présence devrait se traduire par un abaissement de la température de saturation T_S que l'on n'observe pas. Le désaccord est donc inexplicable.

Finalement, il apparaît que les cas de Cd et Zn sont plus compliqués que ceux de Ag et Cu, essentiellement parce qu'il intervient un paramètre supplémentaire K/q_0 (fonction connue de la température dans la limite "sale") ; le phénomène de la saturation est plus compliqué du fait que l'on est proche de la température critique de ces métaux. Du point de vue expérimental l'étude de

ces métaux nécessite l'évaporation de couches très épaisses ; pour obtenir correctement la limite "sale" il faudrait utiliser un alliage dont on soit sûr de l'homogénéité sur une telle épaisseur.

CHAPITRE V

Conclusion sur la détermination de $(NV)_N$ par étude de
l'effet Meissner dans des supraconducteurs inhomogènes

I - CONCLUSION SUR LA VALIDITE DE CETTE METHODE.

La validité des deux calculs - régime non saturé et régime saturé - a été établie par une série de résultats tant qualitatifs que quantitatifs sur Ag Cu Cd et Zn ; la cohérence du modèle a été vérifiée sur Ag et Cu, et nous avons montré qu'il donne des résultats raisonnables quant à la valeur de $(NV)_N$ pour Cd et Zn.

Pour Ag et Cu, l'étude du régime non saturé nous a conduit à la valeur suivante du paramètre de BCS :

$$\underline{\text{Ag, Cu : } (NV) \approx + 0,06} \qquad \text{marge d'erreur} \qquad \underline{+ 0,01 < (NV) < + 0,09}$$

et l'étude de la température de saturation :

$$\underline{\text{Ag : } (NV) \approx + 0,06} \qquad \text{marge d'erreur} \qquad \underline{+ 0,03 < (NV) < + 0,08}$$

$$\underline{\text{Cu : } (NV) \approx + 0,06} \qquad \text{marge d'erreur} \qquad \underline{+ 0,04 < (NV) < + 0,09}$$

Par conséquent, l'interaction électron-électron est attractive pour ces deux métaux. Cette conclusion devrait être très sûre pour deux raisons :

a) une raison théorique : le calcul en régime non saturé pour $(NV) = 0$ ne comporte pas d'approximation majeure, et l'on sait que dans ce cas la condition aux limites de de Gennes-Werthamer est exacte à 10 % près.

b) une raison expérimentale : toute imperfection de l'interface ne peut conduire dans cette méthode qu'à une sous-estimation de (NV) .

En ce qui concerne la valeur exacte de (NV) , la valeur de $+ 0,06$ semble assez probable par la mesure de T_S si le modèle est correct ; la valeur obtenue par le régime non saturé est plus imprécise du fait des erreurs sur ρ

(correction de profondeur de pénétration anormale, étalonnage) et sur σ^{-1} (donc sur q_0^{-1} et sur κ_{00}), mais le calcul théorique est certainement valable à 10 % (d'autant que l'on est proche de la courbe "exacte" $(NV) = 0$). Pour cette valeur moyenne de $(NV) \approx + 0,06$, l'argent et le cuivre devraient donc devenir supra-conducteurs à une température

$$\underline{T_c \approx 2.10^{-5} \text{ } ^\circ\text{K}}$$

mais cette valeur n'est qu'indicative puisque en prenant $(NV) \approx + 0,05$, on obtiendrait

$$\underline{T_c \approx 7.10^{-7} \text{ } ^\circ\text{K}}$$

Notre étude montre l'intérêt tout particulier de la mesure de (NV) par mesure de la température de saturation T_s : il semble en effet, tant dans nos expériences que dans celles du groupe de Rutgers (10, a) (*), que la saturation soit un phénomène assez brutal, et que la température de saturation puisse être définie à 0,1 ou 0,2°K près. Il ne manque actuellement qu'un calcul exact, à 10% près, pour pouvoir déterminer à 20% près le paramètre de BCS de n'importe quel métal à (NV) faiblement attractif ou répulsif, par une simple mesure de variation de fréquence en fonction de la température (aucune mesure d'épaisseur, aucune mesure résistive !), et ceci dans un système cryogénique classique. La méthode de détermination de (NV) en régime saturé est plus compliquée et moins précise ; l'erreur expérimentale sur la résistivité peut être éliminée si l'on ajuste σ^{-1} (ajustement sensible car ρq_0 et $\int (1/\kappa_{GG})$ varient en sens contraire) : cette procédure revient à supposer que la méthode de détermination de (NV) par T_s est exacte.

Ces méthodes (en particulier la première) devraient être bien adaptées à l'étude de petites variations de (NV) ; elles devraient en particulier être sensibles à la présence de très petites quantités d'impuretés magnétiques.

L'étude du régime saturé permet en principe de déterminer γ pour un film mince ; mais cette méthode ne semble pas pouvoir concurrencer celle de mesure de

(*) mesure de conductivité thermique d'une couche de 2000 Å d'Ag placée entre des couches de 2000 Å de PbBi ; la saturation est détectée quand la régime de décroissance hyperbolique du paramètre d'ordre parvient au centre de N, ce qui explique que la température de saturation soit ici de 0,9°K au lieu de 2°K dans notre cas.

chaleur spécifique sur films minces mise au point à Orsay par Manuel, sauf éventuellement dans le cas où la chaleur spécifique électronique serait masquée par un important terme de phonons ou par un terme d'origine magnétique.

II. QUELQUES REMARQUES.

1°) L'étude de l'effet Meissner en régime non saturé est sensible aux courants d'écran à une courte distance de l'interface ; nous avons dit que loin de l'interface, les courants d'écran sont peu sensibles à la valeur de $(NV)_N$, c'est la raison physique pour laquelle on n'obtient plus d'information sur $(NV)_N$ en régime saturé ; cependant, au voisinage immédiat de T_{CN} , K/q_0 devient une fonction de T/T_{CN} donc de $(NV)_N$. C'est sur ce dernier phénomène qu'est fondée la détermination de $(NV)_N$ par abaissement de la température critique de bilames S/N, et l'on conçoit que l'on ne puisse ainsi déterminer raisonnablement $(NV)_N$ qu'à des températures approchant T_{CN} . Cette remarque montre la nouveauté du principe de mesure par l'effet Meissner.

2°) L'existence d'un Hb dans Ag a été mise en évidence par le groupe de Rutgers^(10 a). Nous n'avons pas utilisé ce moyen d'étude, qui offre certainement le même genre de possibilité que l'effet Meissner sur couche N semi-infinie, mais avec une mesure d'épaisseur à effectuer. Bien que le calcul exact n'ait pas été fait, on peut prévoir qu'un Hb doit apparaître (transition du 1er ordre) quand l'épaisseur du film devient de l'ordre de grandeur de ρ calculé pour N semi-infini ; dans ces conditions, l'existence d'un Hb ne donne aucune indication sur le signe de $(NV)_N$.

3°) Il reste à faire, dans l'étude de l'effet Meissner en milieu semi-infini, l'étude en champ fini ; nous n'avons pas exploité la forme des courbes $v(H)$, et en particulier la valeur du champ H_1 pour lequel l'effet Meissner induit disparaît.

4°) Notre conclusion quant à la supraconductivité du cuivre vient d'être récemment confirmée par un travail de Meunier^(32 c). On sait que différents mécanismes peuvent élever la température critique d'un supraconducteur^(32 a) ; en particulier, Hurault^(32 b) a calculé l'élévation de température critique d'un

grain métallique entouré d'un diélectrique, due à la modification du spectre des phonons et à l'attraction électron-électron dans le métal par l'intermédiaire d'une onde de polarisation diélectrique. Récemment, Stritzker et Wuhl⁽³³⁾ ont montré que des films d'AuGe, de CuGe et d'AgGe devenaient supraconducteurs, et suggèrent que ce phénomène pourrait être dû à l'apparition d'une nouvelle phase du Ge. Cependant, les études de Fontaine et de Meunier sur le système AlGe montrent que de tels échantillons sont composés de petites cristallites d'Al dispersées dans une phase de Ge amorphe, et que l'élévation de température critique par rapport à Al seul peut s'expliquer par le modèle de Hurault^(32 b) ; Fontaine et Meunier parviennent à expliquer les particularités de comportement des échantillons de Stritzker et Wuhl (en particulier les effets de recuit) en supposant que leur structure est analogue à celle de AlGe ; le modèle de Hurault leur permet de donner les estimations suivantes pour (NV) :

Cu	+ 0,084	<	(NV)	<	+ 0,117
Au	+ 0,113	<	(NV)	<	+ 0,146
Ag	+ 0,07	<	(NV)	<	+ 0,10

La barre inférieure donnée pour Ag et Cu se place assez bien dans les marges d'erreur que nous avons proposées pour ces métaux.

DEUXIEME	PARTIE
----------	--------

Effet Meissner dans des supraconducteurs en régime métastable

CHAPITRE VI

Introduction

Une transformation thermodynamique consiste en un changement de "symétrie", c'est à dire un changement d'ordre, auquel on peut associer un paramètre d'ordre. L'énergie du système est une fonction de ce paramètre d'ordre. Lorsque la transformation, supposée réversible, se produit avec une variation discontinue du paramètre d'ordre, on dit qu'elle est du 1er ordre. C'est le cas par exemple de la transformation liquide-vapeur, des transformations allotropiques (telle que la transformation de l'étain blanc en étain gris), ou de la transformation état supraconducteur-état normal pour un supraconducteur de 1ère espèce au champ critique thermodynamique H_c . Dans le cas contraire, elle est dite de second ordre : par exemple, la transformation supraconductrice en champ nul.

L'existence d'états métastables qu'une perturbation peut détruire est bien connue dans les transformations du premier ordre : on peut par exemple obtenir une vapeur sursaturée à une température inférieure à la température de condensation, dans laquelle l'introduction de défauts tels que des poussières suffit à faire cesser ce retard à la condensation ; l'état liquide peut aussi nucléer sous formes de gouttelettes le long de la trajectoire d'une particule élémentaire chargée : c'est la chambre de Wilson ; le phénomène inverse de la surchauffe est plus difficile à observer, il est utilisé dans la chambre à bulles ; quant à la transformation de l'étain blanc en étain gris, dont la vitesse est maximum vers 0°C , l'état métastable dans lequel se trouve l'étain blanc à basse température est d'une très grande stabilité ; pour le faire disparaître, il faut au préalable refroidir vers -48°C , température à laquelle la vitesse de formation des germes est maximum, puis réchauffer vers 0°C pour que la nucléation puisse se propager. Le mécanisme d'une cessation d'état métastable suppose donc deux conditions :

- la nucléation d'une zone d'état stable
- la propagation de cette zone au reste du système

Si le retard à la condensation d'une vapeur sursaturée existe, c'est parce que l'apparition de l'état liquide ne peut se faire que par la formation d'une goutte de liquide ; or, une telle goutte possède une tension de surface, et pour la former il faut que le système franchisse la barrière d'énergie correspondant à cette énergie de surface.

Au cours de cette étude, nous envisagerons essentiellement le cas des supraconducteurs dits de première espèce, qui montrent une transformation du premier ordre au champ critique thermodynamique H_c . Il existe alors des effets tout à fait analogues à ceux que nous venons de décrire : un retard à la condensation caractérisé par la persistance de l'état normal pour un champ inférieur à H_c a été étudié par Faber⁽³⁵⁾, et un phénomène de surchauffe caractérisé par la persistance de l'effet Meissner au dessus de H_c , plus difficile à observer, a été mis en évidence par Serin⁽³⁶⁾.

Ce chapitre sera consacré à une introduction théorique et à un rappel des expériences faites sur matériau massif ; dans le chapitre suivant, nous décrirons des expériences sur des colloïdes ; dans le dernier chapitre, nous examinerons une expérience de destruction de métastabilité par irradiation β^- .

I - BARRIERE DE SURFACE. THEORIE DES ETATS METASTABLES AUX FAIBLES VALEURS DE κ .

Comme dans le cas de la transformation liquide vapeur, la relative stabilité des états métastables d'un supraconducteur est due à l'existence d'une barrière de surface⁽³⁷⁾. Considérons un supraconducteur de première espèce auquel est appliqué un champ magnétique H . Le champ magnétique ne pénètre dans le supraconducteur que sur la profondeur de pénétration λ , puis il est écranté (effet Meissner). Le paramètre d'ordre est perturbé sur une distance de l'ordre de la longueur de cohérence ξ . Du premier effet résulte un gain d'énergie magnétique $\frac{H^2}{8\pi} \lambda$, et du second une perte d'énergie de condensation $\frac{H_c^2}{8\pi} \xi$. Le champ de surchauffe H_{sh} sera tel que ce processus d'effet Meissner devienne défavorable, donc :

$$H_{sh} = H_c \sqrt{\frac{\xi}{\lambda}} = \frac{H_c}{\sqrt{\kappa}} \quad (\text{VI} - 1)$$

où κ est le paramètre de Ginzburg-Landau du supraconducteur, défini par

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$$

Ce raisonnement montre que, du fait de l'existence d'une barrière de surface, l'effet de surchauffe sera d'autant plus grand que κ sera petit.

Le champ de surchauffe H_{sh} a été calculé par Ginzburg⁽³⁸⁾ et la barrière de surface discutée par le groupe d'Orsay⁽³⁷⁾ ; nous allons reprendre ce dernier calcul.

Considérons une lame supraconductrice d'épaisseur $2L$ grande, au voisinage de sa température critique, à laquelle on applique un champ magnétique H . Prenons l'origine $x = 0$ sur une face ; les équations de Landau-Ginzburg s'écrivent (en choisissant une jauge pour le potentiel vecteur A où le paramètre d'ordre f est réel, et des unités telles que $H_c = 1/\sqrt{2}$ et $\lambda(T) = 1$) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 - Af &= 0 \\ \frac{d^2 A}{dx^2} &= f^2 A \end{aligned} \quad (VI - 2)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes (h champ local) :

$$\begin{aligned} \text{en } x = 0 \quad & \left| \begin{array}{l} f = f_0 \\ \frac{df}{dx} = 0 \\ h = \frac{dA}{dx} \end{array} \right. & \text{en } x = L \quad & \left| \begin{array}{l} f = 1 \\ \text{(grand)} \\ h = \frac{dA}{dx} = 0 \end{array} \right. \end{aligned} \quad (VI - 3)$$

Calculons l'énergie libre de Gibbs : $G = F - \frac{hH}{4\pi}$; la différence d'énergie libre de Gibbs par unité de volume entre l'état supraconducteur et l'état normal se met sous la forme suivante :

$$\Delta G = \frac{1}{L} \int_0^L \left(-f^2 + \frac{1}{2} f^4 + \frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{df}{dx} \right)^2 + f^2 A^2 + \frac{(h - H)^2}{8\pi} \right) dx \quad (VI - 4)$$

Nous désirons étudier le réseau de courbes ΔG en fonction de f , pour différentes valeurs du champ appliqué H . Pour cela, nous allons nous placer dans

le cas simple $\kappa \ll 1$.

Si $\kappa \ll 1$, les équations (VI - 2) se découplent, car dans la région où A varie, $f \approx f_0$; et dans la région où f varie, $A \approx 0$.

La seconde des équations VI - 2 a pour solution :

$$h = \frac{dA}{dx} = H e^{-f_0 x}$$

Quant à la première équation, elle possède l'intégrale première suivante :

$$\frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{df}{dx} \right)^2 + f - \frac{1}{2} f^4 = \text{constante}$$

On peut calculer la valeur de la constante en $x = L$, et l'on obtient la relation suivante :

$$\frac{1}{\kappa} \frac{df}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - f^2) \quad (\text{valable pour } x > 1)$$

Le calcul de ΔG par VI - 4 en découle (en revenant à λ et ξ)

$$\Delta G = H^2 - \frac{1}{2} + \frac{\xi}{L} \frac{\sqrt{2}}{3} (1 - f_0)^2 (2 + f_0) - \frac{\lambda}{L} \frac{H^2}{f_0} \quad (\text{VI - 5})$$

Sur cette expression est en évidence la contribution de 3 termes :

- un terme d'énergie de volume, qui s'annule pour $H = \frac{1}{\sqrt{2}} (= H_c)$
- un premier terme d'énergie de surface dû à l'abaissement du paramètre d'ordre sur la distance ξ .
- un second terme d'énergie de surface dû à la pénétration du champ magnétique sur une distance λ .

On retrouve le type de présentation que nous avons donné de la barrière de surface au début de ce paragraphe. Le réseau des courbes obtenues⁽⁴⁵⁾ est montré sur la figure 14.

On calcule le lieu des extrémis par la condition

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial f_0} = 0, \text{ soit :}$$

$$H^2 = \frac{\sqrt{2}}{\kappa} f_0^2 (1 - f_0^2) \quad (\text{VI - 6})$$

La figure 14 montre clairement l'existence des états métastables.

Partant de la situation $H = 0$ $f = 1$, faisons croître H : on se déplace sur le lieu des minima de ΔG ; à partir de H_c , cet état devient métastable, et il existe jusqu'au champ limite H_{sh} où la barrière de surface s'annule. En champ décroissant, on observe des phénomènes analogues. Le champ H_{sh} est atteint pour $f_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et vaut

$$H_{sh} = \frac{1}{\sqrt{\kappa} \sqrt{2}} H_c \quad (VI - 7)$$

Remarquons que l'application du champ n'abaisse que lentement le paramètre d'ordre à la surface :

$$\begin{aligned} \text{à } H_c \quad f_0 &\sim 1 - \frac{\kappa}{4\sqrt{2}} \\ \text{à } H_{sh} \quad f_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Ce modèle ne permet pas d'obtenir H_{sc} , qui est en fait égal au champ H_{c_3} de Saint-James et de de Gennes⁽⁴⁰⁾ :

$$H_{sc} = H_{c_3} = 1,69 \sqrt{\kappa} H_c \quad (VI - 8)$$

La relation VI - 7 n'est exacte que pour $\kappa \ll 1$. Si κ n'est plus très petit, H_{sh} a été calculé par Ginzburg⁽³⁸⁾, et par Matricon et Saint-James⁽⁴¹⁾ :

$$H_{sh} = \Phi(\kappa) H_c \quad (VI - 7a)$$

Le résultat est montré sur la figure 15.

Tous ces résultats ne sont valables que près de T_c . La théorie de la dépendance en température de H_{sh}/H_c a été faite par Baratoff⁽⁴²⁾ en utilisant la généralisation non locale des équations de Landau-Ginzburg. En ce qui concerne le retard à la condensation, de Gennes a montré que le rapport H_{c_3}/H_{c_2} reste égal à 1,69 à toute température dans le cas "sale". Gorkov⁽³⁹⁾ donne une expression de H_{c_2}/H_c valable à toute température dans le cas propre :

$$\frac{H_{c_2}}{H_c} = \kappa \left(1,77 - 0,43 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 + 0,07 \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right) \quad (VI - 9)$$

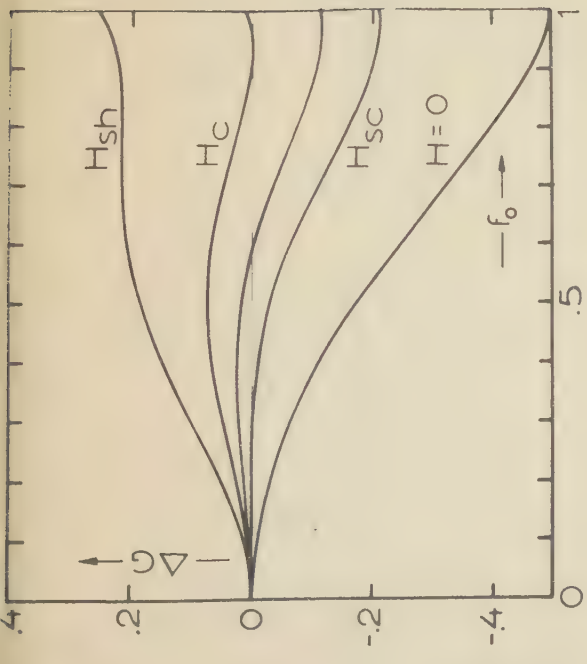


Fig. 14 : Champ de surchauffe et de retard à la condensation en fonction du paramètre d'ordre f_0 à la surface (limite $\kappa \ll 1$).

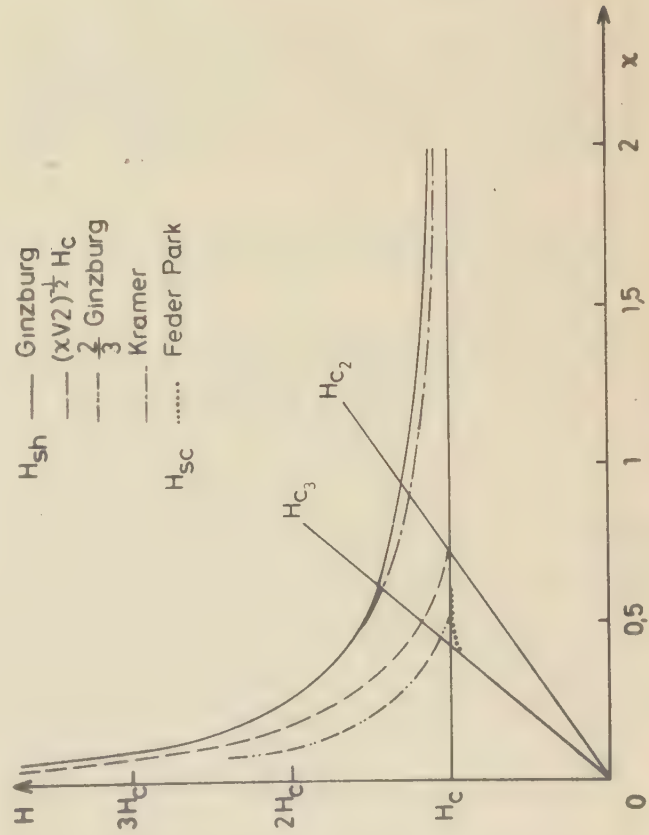


Fig. 15 : Champs de surchauffe et de retard à la condensation en fonction du paramètre G.L. (chapitre VI § I et II)

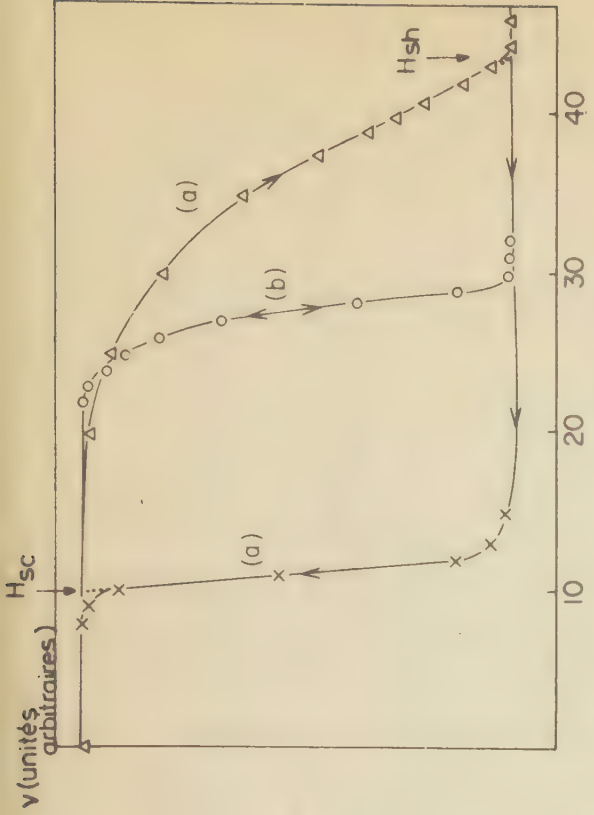


Fig. 16 : Cycle d'hystérésis d'un colloïde de H_2 ; on a superposé la transition réversible d'un échantillon massif.

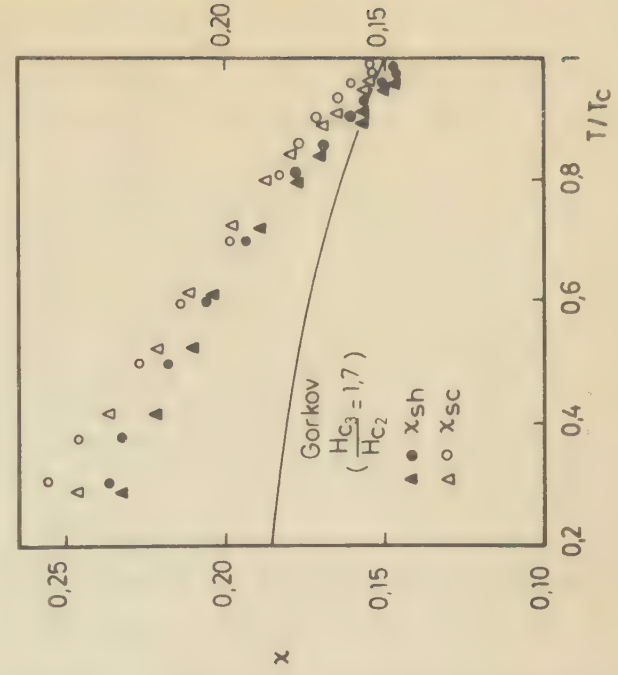


Fig. 17 : Valeurs de κ (surchauffe et retard à la condensation) pour H_2 . Courbe théorique tirée de VI-9 avec $H_{c3}/H_{c2} = 1,7$.

Les calculs ultérieurs de Helfand et Werthamer⁽⁴³⁾ ainsi que de Eilenberger⁽⁴⁴⁾ donnent une petite dépendance de ce résultat en fonction du libre parcours moyen.

II - THEORIE DES ETATS METASTABLES AUX MOYENNES VALEURS DE κ

Les traitements théoriques dont il vient d'être question sont faits dans le cadre de la théorie de Landsau-Ginzburg (ou de sa généralisation), dont les fondements reposent sur la thermodynamique des systèmes en équilibre. Il peut sembler quelque peu paradoxal⁽⁴⁵⁾ que les états métastables puissent être étudiés au moyen d'une telle théorie, alors qu'en bonne logique, ils relèvent du champ de la mécanique statistique des systèmes hors d'équilibre. Cependant, pour nucléer l'état normal dans un volume $\xi(T)^3$ il faut fournir l'énergie de barrière qui est une fraction de la quantité $(H_c^2/8\pi)\kappa\xi^3(T) \sim 10^5$ °K pour des métaux purs. Cette énergie de barrière est donc beaucoup trop grande pour qu'un processus d'activation thermique puisse être efficace⁽⁴⁵⁾. Cet argument tombe si $\xi(T)$ diminue c'est à dire aux plus fortes valeurs de κ où d'après ce raisonnement simpliste on peut s'attendre à quelques anomalies.

C'est en effet ce qui se produit si κ n'est plus petit, dans les traitements théoriques où l'on étudie les petites perturbations du paramètre d'ordre et du potentiel vecteur. La situation devient alors beaucoup plus compliquée et les résultats pour les supraconducteurs de première espèce sont les suivants :

1°) Surchauffe.

- . pour $\kappa < 0,5$ d'après un calcul de Kramer⁽⁴⁶⁾ le résultat de Ginzburg reste inchangé.
- . pour $0,5 < \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ le champ précédant devient instable d'après un calcul de Galaiko⁽⁴⁷⁾ ; le champ de surchauffe a été calculé par Kramer⁽⁴⁶⁾.

2°) Retard à la condensation.

- . pour $\kappa < 0,409$, le résultat de Saint-James et de de Gennes⁽⁴⁰⁾ reste inchangé.
- . pour $0,409 < \kappa < 0,595$, une métastabilité du técutement superficiel a été prévue par Feder⁽⁴⁸⁾ et Park⁽⁴⁹⁾ et expérimentalement mise en évidence par Mc Evoy, Jones et Park⁽⁴⁹⁾.

. pour $0,595 < \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ il ne devrait pas se produire de retard à la condensation ; on est dans le régime du técument de surface.

Tous ces résultats sont résumés sur la figure 15.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DU RETARD A LA CONDENSATION.

Elle a été faite par Faber⁽³⁵⁾ dans une série de belles expériences sur l'étain, l'indium et l'aluminium. A condition d'utiliser des monocristaux de Sn et In soigneusement préparés, Faber a obtenu des résultats reproductibles pour le champ de retard à la condensation, et a donc atteint la limite théorique H_{sc} . De plus, il a montré que ces états métastables sont une propriété de la surface : un abaissement local du champ dans une petite région au voisinage de la surface peut créer une zone de nucléation de l'état supraconducteur dont Faber a mesuré la taille ; en disposant des petites bobines de détection le long du monocristal, il a montré que c'est par la propagation à l'ensemble de l'échantillon de la zone ainsi nucléée, que se produit le retour à l'état supraconducteur.

Le champ atteint dans le retard à la condensation est très sensible à la présence de défauts ; c'est ainsi qu'il suffit de bouger l'échantillon pour que sa qualité soit irréversiblement atteinte ; par contre, un réchauffement progressif à la température ambiante peut ne pas l'affecter. Faber a également localisé des défauts proches de la surface, et il a montré que certains d'entre eux sont des zones où la supraconductivité est plus forte (ils disparaissent si l'on applique un champ très fort avant de mesurer le retard à la condensation). On peut penser que de tels défauts sont des zones où κ est anormalement grand (défauts métallurgiques ou présence d'impuretés) tandis que le comportement en présence de petits chocs suggère plutôt l'influence des dislocations.

Toutes ces expériences sont faites près de T_c . A basse température, Faber n'observe plus le comportement idéal reproductible. De plus, ce comportement idéal au voisinage de T_c ne se produit pas sur des échantillons polycristallins sauf dans le cas de l'aluminium. Enfin, dans le cas d'alliages dilués, Faber n'observe plus aucun retard à la condensation même au voisinage immédiat de T_c . On peut résumer toutes ces observations dans la règle suivante : le comportement idéal dans le retard à la condensation ne s'observe que si la taille d des défauts

est inférieure à la longueur de cohérence supraconductrice $\xi(T)$.

IV - MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DE LA SURCHAUFFE.

Dans ses expériences, Faber n'a obtenu qu'un taux de surchauffe extrêmement faible (1,5 % de H_c), à cause des effets de champ démagnétisant (le champ local peut en effet devenir sur les bords de l'échantillon considérablement plus fort que le champ appliqué). Afin de mettre en évidence la surchauffe, Garfunkel et Serin⁽³⁰⁾ se sont affranchis de cet effet de bord (qui n'existe pas dans le retard à la condensation, où le champ reste homogène) en appliquant le champ dans la zone médiane d'un long échantillon cylindrique ; ils ont ainsi obtenu un rapport H_{sh}/H_c de l'ordre de 1,2 sur un monocristal d'étain. Dans des expériences faites à Orsay par la même méthode sur un monocristal d'étain soigneusement poli électrolytiquement, nous avons, en appliquant le champ d'une façon plus locale, mesuré un rapport H_{sh}/H_c de 1,6 (au meilleur endroit de l'échantillon ; ce rapport varie de 1,2 à 1,6 suivant les endroits mesurés sur l'échantillon, par déplacement de l'échantillon dans la bobine productrice de champ). Doll et Graf⁽⁵⁰⁾ ont pratiquement observé la limite théorique de surchauffe près de T_c , en préparant un échantillon d'étain à l'intérieur d'un fil capillaire de verre à surface bien lisse.

Les expériences de surchauffe sont donc beaucoup plus délicates à réaliser que celles de retard à la condensation. La différence provient certainement du fait qu'en situation de retard à la condensation (en l'absence des "défauts supraconducteurs" mentionnés par Faber), le champ est parfaitement homogène, il n'est pas affecté par les défauts cristallographiques ; au contraire, en situation de surchauffe, les aspérités de la surface donnent naissance à des champs démagnétisants qui en certains endroits s'ajoutent au champ appliqué, favorisant la formation d'un centre de nucléation de l'état normal. Dans cette optique, les défauts qui agissent dans le retard à la condensation sont ceux qui ont pour effet d'augmenter localement κ , alors que dans la surchauffe agissent en plus de ceux-ci les défauts purement "géométriques" des aspérités de la surface. Il en découle la règle générale que l'on ne peut jamais observer une bonne surchauffe dans les cas où l'on observe un mauvais retard à la condensation, règle qui se trouve confirmée par les expériences de Feder et Mac-Lachlan sur des petites sphères d'étain et d'indium en fonction de l'orientation du champ magnétique (voir chapitre VII).

CHAPITRE VII

Mesures des champs de surchauffe et de retard à la condensation dans
des échantillons colloïdaux

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le comportement métastable idéal ne s'observe que si la taille des défauts d est inférieure à la longueur de cohérence supraconductrice $\xi(T)$. Ginzburg⁽³⁸⁾ à la suite des mesures de Hein et Steele⁽⁵²⁾ sur des petites sphères de cadmium, a utilisé cet argument pour souligner l'intérêt de telles mesures : si les sphères ont une taille de quelques $\xi(T)$, soit en ordre de grandeur 1μ , les défauts qu'elles contiennent peuvent difficilement avoir la taille requise pour créer un centre de nucléation et il devrait donc être assez facile d'observer le comportement métastable idéal. Cette idée de Ginzburg s'est trouvée confirmée par une série de mesures sur échantillons colloïdaux⁽⁵³⁾. De tels colloïdes sont formés de petites sphères métalliques en suspension dans un liquide isolant ; en dessous du point de fusion du métal, elles prennent sous l'action de leur tension superficielle une forme parfaitement sphérique que la cristallisation peut conserver, en garantissant une surface bien régulière. Naturellement, certaines de ces sphères ont des défauts mais, de la même façon que pour un monocristal massif, il existe des zones privilégiées pratiquement dépourvues de défaut, un tel colloïde contient des sphères pratiquement parfaites. Contrairement à ce qui se passe dans un matériau massif, la nucléation de l'état stable dans les sphères imparfaites ne peut pas se propager dans les sphères parfaites. La configuration de tels échantillons agit donc sur les deux phases du mécanisme de cessation d'état métastable :

- en rendant plus difficile la nucléation d'une zone d'état stable dans chaque grain.
- en empêchant la propagation.

Dans de tels colloïdes on observe facilement la surchauffe et le retard à la condensation théorique à toute température, sur les métaux purs ainsi que sur les alliages dilués. Nous allons maintenant analyser des expériences faites

à Orsay sur un colloïde de mercure, et sur des alliages d'InBi.

I - UNE EXPERIENCE SUR LES ETATS METASTABLES AUX FAIBLES VALEURS DE κ : MESURE DE $\kappa(T)$ POUR UN COLLOÏDE DE MERCURE.

Le colloïde est préparé par agitation ultrasonore dans un liquide tel que de l'huile ou de l'alcool : le diamètre des grains est de l'ordre de 2μ dans l'alcool si on utilise de l'oléate de sodium comme agent mouillant, et de l'ordre de 10μ dans de l'huile ; il ne semble pas varier avec la fréquence ou la puissance des ultrasons. L'appareil utilisé (Ultrasons-Anemasse) fournit une puissance ultrasonore de 75 w à l'extrémité d'un cône demi-onde en tungstène, et il permet de chauffer le contenu des récipients dans lequel on le plonge jusqu'à 350°C (la céramique productrice des ultrasons est refroidie par ventilation).

On mesure le cycle d'hystérésis en champ statique par la méthode décrite au chapitre I. Le résultat (fig. 16) montre une très forte irréversibilité, une certaine largeur de transition, ainsi qu'une queue de transition qu'il convient d'expliquer pour déterminer sans ambiguïté les valeurs de H_{sh} et H_{sc} .

Les expériences faites par Feder et Mc Lachlan sur une petite sphère unique d'In ou Sn prélevée d'un colloïde, montrent que les transitions se font à H_{sh} et H_{sc} d'une façon très abrupte. La largeur des transitions que l'on obtient sur les colloïdes provient donc de la distribution statistique de ces champs, due à la variation de qualité des sphères (et aussi à la distribution spatiale de leurs défauts par rapport à la direction du champ appliqué : un défaut sur un pôle est inactif en régime de surchauffe car le champ local est nul, et inactif en régime de retard à la condensation car sa surface n'est pas parallèle au champ appliqué).

Pour une sphère, les champs théoriques sont :

$$H_{sh} = \frac{2}{3} \phi(\cdot) H_c$$

(VII - 1)

$$H_{sc} = H_{c_3} = 1,69 \kappa \sqrt{2} H_c$$

Les défauts de sphéricité produisent une variation du facteur $\frac{2}{3}$, donc une queue de

transition de H_{sh} . Si les sphères ne sont pas parfaitement dispersées dans le liquide, l'action du champ démagnétisant de plusieurs sphères entourant une sphère donnée a pour effet d'augmenter le champ appliqué, donc de faire apparaître une queue de transition à H_{sc} , sans modifier le régime à H_{sh} où pratiquement toutes les sphères sont normales. Pour cette raison, nous avons toujours utilisé des facteurs de remplissage très faibles (volume de Hg = 10^{-3} volume total) ; les auteurs qui ont utilisé des facteurs de remplissage plus grands ont obtenu des queues de transition à H_{sc} plus importantes^(53 e).

Dans le colloïde se trouvent également des sphères plus petites, pour lesquelles il existe un effet de taille : quand le rayon est de l'ordre de quelques $\lambda(T)$ l'hystérésis se trouve diminuée (on tend vers une transition du second ordre). Ces sphères contribuent donc à la largeur de transition de H_{sh} et H_{sc} (mais pas aux queues de transition).

Ces considérations montrent que l'on peut déterminer H_{sh} et H_{sc} sans ambiguïté en prenant les extrapolations linéaires, comme il est indiqué sur la figure 16. La valeur de H_c a été mesurée sur le matériau massif, donnant la même température critique que le colloïde.

On peut alors par les équations (VII - 1) (variables tout près de T_c), définir à chaque température un paramètre $\kappa_{sh}(T)$ et $\kappa_{sc}(T)$; le résultat est montré sur la figure 17. Les valeurs de $\kappa_{sh}(T)$ et $\kappa_{sc}(T)$ extrapolées à T_c sont bien les mêmes conformément à VII - 1, quand la théorie de Landau-Ginzburg devient valable ; il n'en serait pas de même si le dépouillement avait été effectué avec la formule approchée (VI - 7). Sur cette figure, nous avons porté la valeur théorique de $\kappa_{sc}(T)$ obtenue du calcul de Gorkov (VI - 9) et prenant $H_c(T) = 1,69 H_c(T)$. On constate qu'au voisinage de T_c la pente expérimentale de $\kappa_{sc}(T)$ est 2,5² à 2,7 fois plus grande que celle de Gorkov.

Eilenberger et Ambegaokar⁽⁵⁴⁾ ont calculé une expression de $H_c(T)$ et $H_c(T)$ valable pour les supraconducteurs à couplage fort au voisinage de T_c , en² fonction de paramètres accessibles par des mesures expérimentales.

Leur résultat prévoit :

$$\frac{H_{c_3}(T)}{H_{c_2}(T)} \rightarrow 1,69 \text{ à } T_c$$

$$\frac{\partial H_{c_3}(T)}{\partial T} / \frac{\partial H_{c_2}(T)}{\partial T} \rightarrow 1,69 \text{ à } T_c \quad (\text{VII} - 2)$$

et

$$\frac{\partial H_{c_2}(T)}{\partial T} = \frac{\partial H_{c_2}(T)}{\partial T} (\text{BCS}) \times \left(2 \frac{\Delta_{\text{obs}}^2}{\Delta_{\text{BCS}}^2} - \frac{H_{c_2,\text{obs}}^2}{H_{c,\text{BCS}}^2} \frac{\Delta_{\text{BCS}}^2}{\Delta_{\text{obs}}^2} \right)_{T=T_c}$$

La première de ces relations se trouve vérifiée avec une bonne précision. Le facteur de couplage fort de la troisième formule peut se calculer ; on trouve une valeur de 2,4. Il semble qu'il manque actuellement une donnée expérimentale pour

calculer $\frac{\partial H_{c_2}(T)}{\partial T} (\text{BCS})$ et que l'on ne puisse pas faire de comparaison précise.

La variation expérimentale de $\kappa_{sc}(T)$ pour Hg est comparable à celle obtenue sur In et Sn par Feder et Mc Lachlan (51)

En ce qui concerne $\kappa_{sh}(T)$, la dépendance en température du calcul de Baratoff (42), qui semble vérifiée sur Sn et In propres (53e), ne rend pas du tout compte du cas de Hg ni en ordre de grandeur ni qualitativement. Il semble donc que l'effet de couplage fort soit assez grand sur $\kappa_{sh}(T)$.

A basse température, on ne peut faire aucune comparaison car la théorie n'est pas complète. Le rapport $H_{c_3}(T)/H_{c_2}(T)$ n'a pas été mesuré dans les supraconducteurs de première espèce (voir § III), on ne peut donc pas évaluer la correction de couplage fort sur $H_{c_3}(T)$; si l'on prend la variation expérimentale du niobium pur (34) où $H_{c_3}(T)/H_{c_2}(T)$ augmente jusqu'à 1,9 à basse température, on obtient une différence importante entre H_{c_3} calculé par la formule de Gorkov et H_{c_3} mesuré

La dépendance en température de $\kappa_{sh}(T)$ et de $\kappa_{sc}(T)$, et leur accord dans une large gamme de température, restent actuellement inexpliqués.

III - UNE EXPERIENCE SUR LES ETATS METASTABLES AUX MOYENNES VALEURS DE κ : MESURE

DE κ SUR DES ALLIAGES DILUES D' ${}_{\infty}\text{InBi}$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION.

Dans l'expérience précédente, nous n'avons pas obtenu un test vraiment probant de la validité de la théorie dans la mesure où l'approximation de localité $\lambda(T) > \xi_0$ utilisée dans les formules (VII - 1) n'est vraiment vérifiée que pour $T \gtrsim 0,99 T_c$, domaine de température où les déterminations expérimentales commencent à être faussées par l'effet de taille. D'autre part, la valeur de κ pour Hg étant petite, nous n'avons encore qu'une présomption en faveur de (VII - 1) par rapport à (VI - 7). Pour trancher, il convient d'étudier des alliages.

Les expériences ont été faites sur une série d'alliages d' ${}_{\infty}\text{InBi}$ de concentrations 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1% de Bi (et sur In pur), préparés à partir d'un alliage mère (produits Johnson-Matthey). Les colloïdes ainsi obtenus sont trempés dans l'azote liquide afin d'être sûr qu'ils cristallisent (de tels colloïdes montrent un retard considérable à la cristallisation), puis recuits pendant 1 semaine à 140°C, et agités afin de bien séparer les grains (facteur de remplissage 1%).

Les mesures de température critique montrent une largeur de transition de l'ordre de 10^{-2}°K (à peine plus grande que pour l'indium pur colloïdal), ce qui indique que les échantillons peuvent être considérés comme homogènes ; les valeurs obtenues sont en accord avec celles de Kinsel, Lynton, Serin et Chanin (55) (fig. 18).

Du fait de la diminution de $\xi(T)$, on n'obtient pas sur les alliages le comportement métastable aussi facilement que sur le métal pur (rappelons que sur matériau massif Faber n'avait pu obtenir du tout de retard à la condensation sur des alliages, même dilués). Nous avons effectué les mesures aussi près que possible de T_c , compte tenu d'une part de l'effet de taille (les grains ont une dizaine de microns de diamètre et d'autre part de la largeur finie de la transition en température ; nous avons choisi une température de $0,97 T_c$.

L'instabilité de Galaïko⁽⁴⁷⁾ et Kramer⁽⁴⁶⁾ ne peut pas être obtenue par cette méthode car pour les valeurs correspondantes de κ le champ de surchauffe d'une sphère est inférieur à H_c . Au contraire, la métastabilité du técument superficiel^(48, 49) peut en principe être détectée.

Sur les échantillons de concentration inférieure à 0,6 %, nous avons déterminé κ par le rapport H_{sh}/H_{sc} afin d'éliminer les incertitudes sur H_c dues à l'existence de la largeur de transition en température. Au fur et à mesure que la concentration de Bi augmente, le régime de surchauffe est affecté (figure 19) et la forme caractéristique d'un colloïde ayant des grains dans l'état intermédiaire apparaît. Cependant le champ H_{sh} reste bien défini, et la queue de transition en régime de surchauffe n'est pas affectée.

En régime de retard à la condensation, la forme de la transition est peu affectée mais par contre une importante queue de transition apparaît à partir de l'échantillon 0,4 %, qui croît avec la concentration. Cette queue ne peut pas être due à des inhomogénéités de concentration, car on devrait alors constater sa présence également dans la surchauffe et dans les courbes de température critique, ce qui n'est pas le cas. Un mauvais retard à la condensation devrait produire une grande largeur de transition ; on observe au contraire une transition bien raide suivie d'une queue. Pour ces échantillons, la valeur de κ est nettement inférieure à 0,409 et il semble difficile de voir dans cette queue l'effet d'un técument superficiel ; il s'agit vraisemblablement d'une irréversibilité non intrinsèque. L'alliage 0,8 %, qui se trouve dans la région critique de κ montre une importante queue de transition à H_{sc} , à notre sens significative d'un comportement non intrinsèque.

Pour l'alliage de 1 %, la mesure d'aimantation à l'état massif sous la forme d'un cylindre de 5cm de long et de 1mm de diamètre placé à l'intérieur d'un tube de pyrex et soigneusement recuit, montre une transition se produisant en deux temps (fig. 20) : une première partie très raide à un champ que nous interprétons comme étant H_c , et une partie élargie (avec une queue de transition probablement due aux inhomogénéités résiduelles) dont l'extrapolation linéaire nous détermine H_{c_3} . En champ décroissant, une légère hystérésis apparaît dans le régime de técument superficiel, devient nette au voisinage de H_c , puis disparaît par une transi-

tion brusque vers l'état supraconducteur, un peu moins raide que la transition en champ décroissant. Nous avons ici le comportement typique d'une irréversibilité due à la présence du télement superficiel : le champ interne est supérieur au champ appliqué, et la transition en champ décroissant se produit quand le champ interne vaut H_c .

Les expériences de Mc Evoy, Jones et Park⁽⁴⁹⁾ ont soigneusement distingué ce type d'irréversibilité de l'irréversibilité intrinsèque due au retard à la condensation dans l'intérieur de l'échantillon, en procédant à de petites boucles d'hystérésis ; ils ont apporté la preuve expérimentale de l'existence d'un retard à la condensation en présence du télement superficiel. Les mesures de Smith et Cardona⁽⁵⁶⁾ sur échantillons colloïdaux n'apportent pas cette preuve.

Finalement les valeurs de κ en fonction de la concentration sont données dans la figure 21, en comparaison avec les mesures de Kinsell Lynton et Serin⁽⁵⁵⁾ déterminées sur des alliages d' InBi de 2ème espèce. On constate une dépendance linéaire conforme à la relation de Gorkov-Goodman ($\kappa = 7,5 \cdot 10^3 \rho \gamma^{1/2} = 1,7$ pour l'alliage de 2,5 %, valeur expérimentale⁽⁵⁵⁾ $\kappa = 1,79$). Ceci constitue une bonne confirmation de la validité des équations (VII - 1) donc de la théorie des états métastables puisque la figure 21 montre que le paramètre κ intervenant dans ces formules est bien le même que celui qui intervient dans le calcul des champs critiques des supraconducteurs de 2ème espèce.

La figure 21 met cependant en évidence une déviation systématique de κ vers des valeurs trop basses quand la concentration augmente. Ce désaccord serait très net pour l'échantillon 0,8 %. Il est probablement dû à des erreurs expérimentales liées à la présence de la queue de transition à H_{sc} .

Feder⁽⁵¹⁾ a suggéré que, l'énergie d'interface entre une région supraconductrice et une région normale étant nulle pour $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$, le champ de surchauffe devrait être égal à H_c , et que la formule (VI - 7) devrait être valable comme formule d'interpolation. Cet argument se trouve clairement infirmé par nos mesures, car la formule (VI - 7) donnerait sur la figure 21 une forte déviation vers le bas pour l'alliage 0,6 % ; seule la formule (VI - 7a) calculée par Ginzburg, et par Matricon et Saint-James, donne un résultat acceptable quand κ n'est plus très petit.

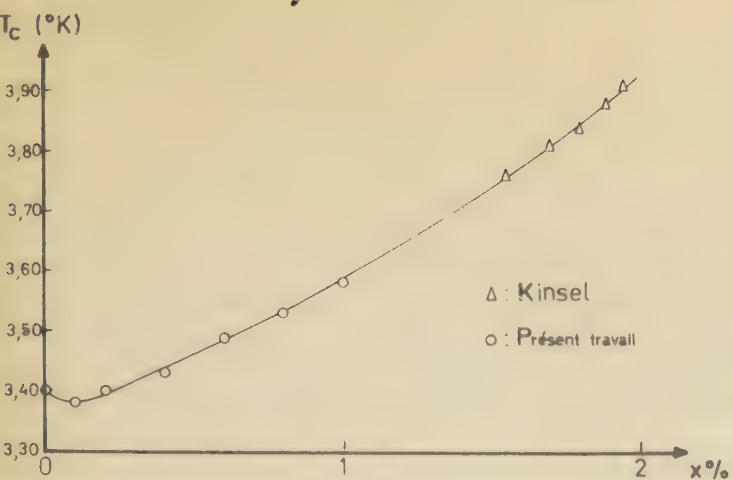


Fig. 18

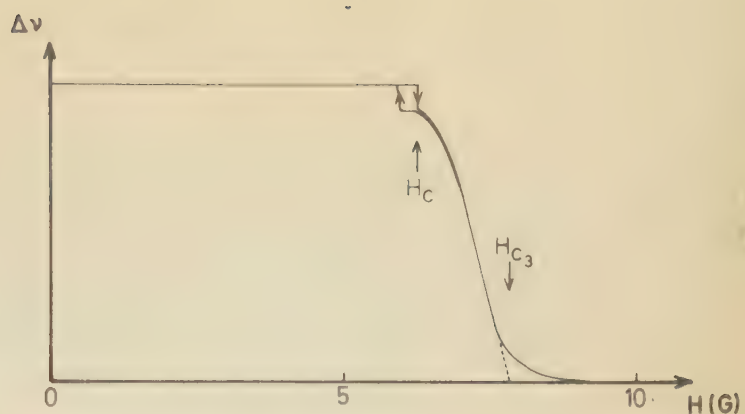


Fig. 20

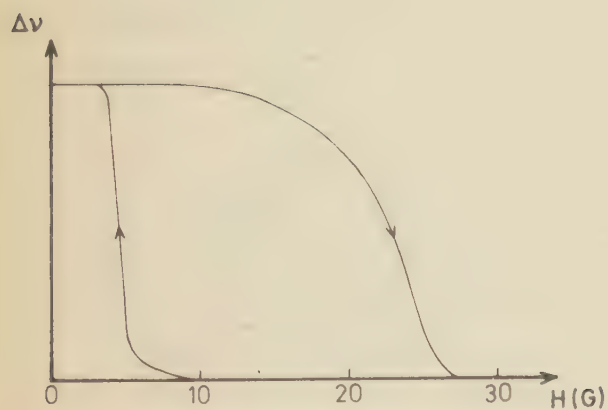


Fig. 19 a

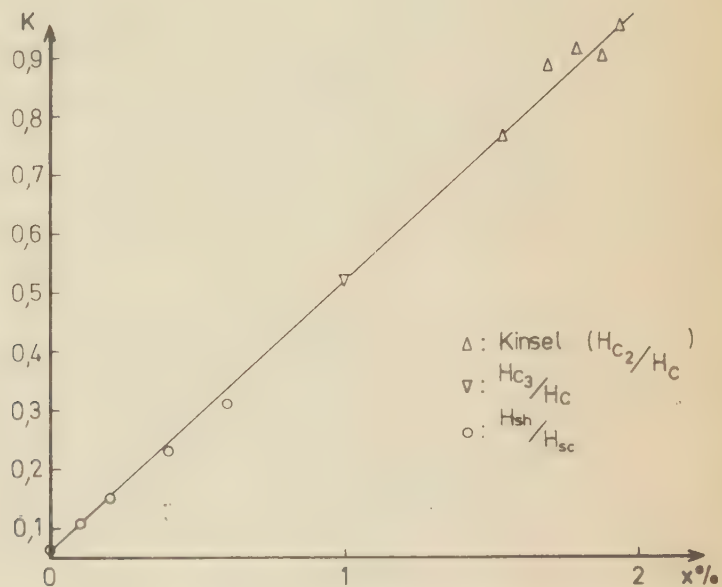


Fig. 21

Fig. 18 : Variation de T_c des alliages InBi en fonction de la concentration atomique en Bi

Fig. 19a et b : Courbes d'hystérésis pour les alliages 0,1% ($T/T_c = 0,972$) et 0,4% ($T/T_c = 0,965$)

Fig. 20 : Effet Meissner sur l'alliage 1% (cylindre massif, $T/T_c = 0,988$)

Fig. 21 : Variation du paramètre de G. L. en fonction de la concentration atomique en Bi, dans les 1ères espèces (états métastables) en comparaison avec les valeurs connues dans les 2èmes espèces.

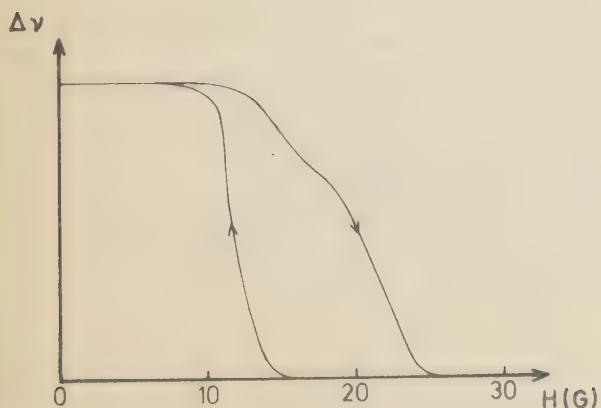


Fig. 19 b

On constate enfin sur la figure 21 que la valeur de κ pour l'indium pur calculée à une température de $0,97 T_c$ où la théorie de Landau-Ginzburg n'est certainement pas valable, donne néanmoins un résultat correct puisqu'il est concordant avec les valeurs des alliages calculées dans le cas "sale" où cette théorie est valable.

III - ETATS METASTABLES DANS L'EFFET DE PROXIMITE AVEC UN METAL NORMAL.

Nous avons vu dans la première partie de ce travail que si l'on dépose une couche d'un métal normal en bon contact électrique avec un supraconducteur, la condition aux limites à l'interface est changée sur le paramètre d'ordre. L'effet d'une telle déposition a été discuté théoriquement par le groupe d'Orsay⁽³⁷⁾ : près de T_c le champ de surchauffe doit être ramené à H_c (disparition complète de la surchauffe), et le champ de retard à la condensation ramené à H_{c2} (augmentation du retard à la condensation par le facteur 1,69).

Nous avons dit que pour obtenir un bon état d'interface dans l'effet de proximité, il fallait opérer avec des films évaporés sous vide ; mais les expériences d'états métastables sur films évaporés semblent délicates : les quelques essais que nous avons tentés à Orsay ont été infructueux, et nulle expérience de ce genre n'a été rapportée dans la littérature.

Feder et Mc Lachlan ont cependant par électrodéposition, fixé une couche d'or sur leurs petites sphères d'indium ; la validité de leur effet de proximité est attestée par le fait que la transition en champ croissant montre une légère pénétration progressive du champ bien avant H_{sh} , alors qu'ils ne l'observent pas sur les sphères nues ; ils donnent l'estimation $b/\xi_0 \approx 8$: cette valeur anormalement forte montre que la qualité de leur interface est assez mauvaise (ils pourraient d'ailleurs décoller les couches par action d'acide nitrique concentré) ; l'effet de diffusion de l'or dans l'indium améliore le contact électrique, et change quelque peu en fonction du temps les résultats sur les états métastables. Feder et Mc Lachlan ont observé le comportement prévu au voisinage de T_c : destruction de la surchauffe, renforcement du retard à la condensation par un facteur 1,69. Smith et Cardona^(53e) ont tenté le même genre d'expérience avec du cuivre, sans réussir à recouvrir complètement leurs sphères ; ils ont néanmoins obtenu un abais-

sement du champ de retard à la condensation. Ces expériences n'ont pas permis d'obtenir la variation de $H_{c_3}(T)/H_{c_2}(T)$ dans le cas propre à cause de la mauvaise qualité de l'interface (la figure 5² montre que pour une bonne qualité d'interface, le champ de retard à la condensation devrait être $H_{c_2}(T)$ à toute température dès que la résistivité de la couche normale est inférieure à celle du supraconducteur). Elles ont cependant le mérite de mettre en évidence directe le fait suivant : les états métastables sont une propriété étroitement liée à la surface.

CHAPITRE VIII

Etude d'une interruption de l'état de surchauffe par irradiation β^-

Nous avons vu que sur les spécimens massifs le caractère de métastabilité était frappant : il suffit d'un petit choc pour altérer d'une façon irréversible les propriétés d'un monocristal. Dans le cas des colloïdes, l'observation des états métastables est rendue tellement facile que leur caractère de métastabilité n'apparaît plus. Il est possible de faire cesser la métastabilité d'un liquide ou d'une vapeur en soumettant ceux-ci à un bombardement de particules élémentaires : ces effets constituent le principe de détection de la chambre à bulles et de la chambre de Wilson. Nous allons voir dans ce chapitre qu'on peut obtenir des effets analogues avec un supraconducteur en régime de surchauffe si on le soumet à une irradiation β^- .

I - DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE⁽⁵⁹⁾.

Les états métastables d'un colloïde de mercure ont une durée de vie infinie, même si le champ appliqué est très proche des champs H_{sh} ou H_{sc} , car les processus d'activation thermique sont beaucoup trop faibles par rapport à l'énergie de barrière (Chapitre VI § 2). Si l'on incorpore aux grains de mercure un peu d'or radioactif sous forme d'un amalgame, les grains sont alors soumis à une irradiation β^- , et l'on observe que le temps de vie de l'état de surchauffe devient fini alors qu'aucun effet ne se manifeste dans le retard à la condensation (nous avons naturellement vérifié qu'avec un amalgame d'or non radioactif on ne trouve aucun effet). Nous avons étudié la rapidité du retour à l'état normal en fonction de la température et du champ appliqué H .

L'amalgame constitué de 1 g de mercure (pureté 6 N) et de 1mg d'or radioactif a été sonorisé dans une solution d'alcool et d'oléate de sodium, donnant des grains sphériques d'un rayon moyen de 1μ . L'échantillon contenait environ $5 \cdot 10^9$ grains, avec un facteur de remplissage de 1 à 3%, et une activité de l'ordre de $5 \cdot 10^7$ émissions β^- par seconde. L'estimation de la fréquence ν à laquelle un grain

donné reçoit un rayonnement β^- est rendue difficile par le fait que l'or radio-actif émet un rayonnement β^- avec une distribution en énergie continue, par le fait de la dispersion en taille des grains, et par la perte d'énergie du rayonnement dans l'alcool. En prenant une énergie de 300 kev (qui est l'énergie d'émission la plus probable) on peut estimer que chaque rayonnement β^- traverse une centaine de grains avant d'être arrêté ou de quitter l'échantillon, ce qui donne : $v \sim 1 \text{ sec}^{-1}$ (un grain donné est touché chaque seconde par un rayonnement β^-).

Les cycles d'hystérésis obtenus sont les mêmes que ceux de Hg pur, à condition que le balayage en champ ne soit pas trop lent. Ceci montre qu'on a bien un amalgame et non pas un alliage (κ inchangé), qu'il n'y a pas d'effet de chauffage global de l'échantillon, et enfin qu'on ne crée pas de défauts permanents par le rayonnement.

Si on fixe le champ appliqué à une valeur H comprise entre H_c et H_{sh} après l'avoir fait croître rapidement de zéro, la susceptibilité différentielle χ' (mesurée par une technique de modulation du champ et de détection synchrone), proportionnelle au nombre de grains en état de surchauffe, décroît d'une façon exponentielle en fonction du temps (figure 22). La décroissance initiale est un peu plus rapide à cause de la présence de grains imparfaits attestée par la largeur de la transition entre H_c et H_{sh} ; la partie exponentielle de la décroissance donne le temps de vie τ d'un grain en état de surchauffe.

A haute température, τ est grand ; il décroît quand H s'approche de H_{sh} ; le rayonnement a relativement peu d'efficacité puisque $\tau > 10^3$ secondes. A basse température, τ est fortement réduit, et l'on peut mesurer une importante dépendance en fonction de H : τ décroît de plusieurs ordres de grandeur quand H tend vers H_{sh} (figure 23). Les points pour lesquels $\tau > 10^3$ secondes sont suspects car il n'était pas possible d'attendre un temps suffisamment long pour être sûr que la décroissance était bien exponentielle ; les valeurs données de $1/\tau$ ne constituent donc pour ces points qu'une limite supérieure. Pour les autres points, on observe un bon accord avec la loi empirique suivante (valable pour $H \rightarrow H_{sh}$) :

$$\frac{1}{\tau} = v \cdot B(T) \exp \left(-(H_{sh} - H) A(T) \right) \quad (\text{VIII} - 1)$$

où $A(T)$ est une fonction croissante de la température.

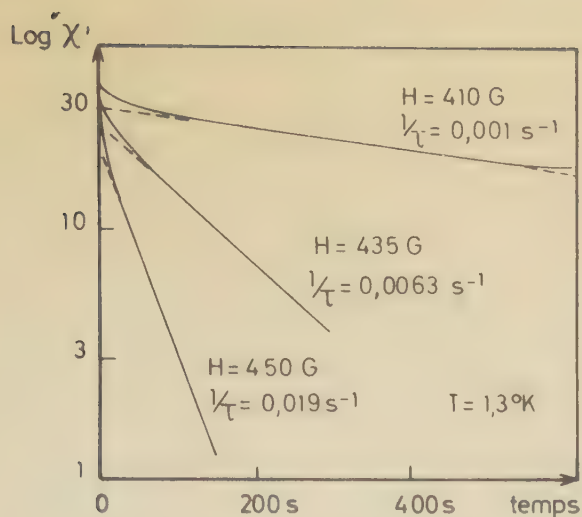


Fig. 22 : Variation de la susceptibilité différentielle en fonction du temps montrant la décroissance exponentielle du nombre de grains en état de surchauffe.

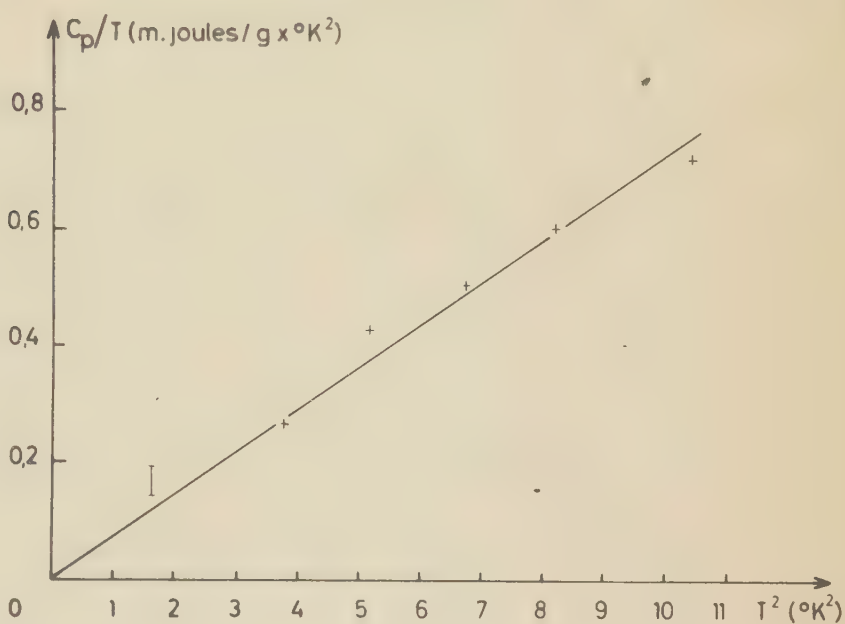


Fig. 24 : Chaleur spécifique de Hg tirée de cette expérience, ajusté avec la mesure de la réf. 57.
(Etat supraconducteur ou normal)

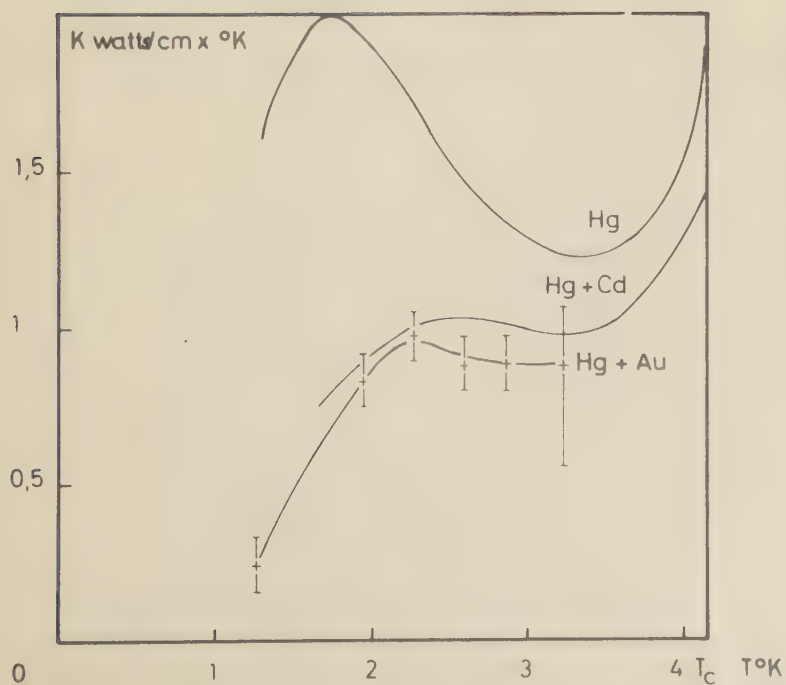


Fig. 25 : Conductivité thermique de l'amalgame AgAu tirée de cette expérience, en comparaison avec les mesures à l'état supraconducteur . sur Hg très pur (réf. 58 a) . sur un amalgame HgCd (réf. 58 b)

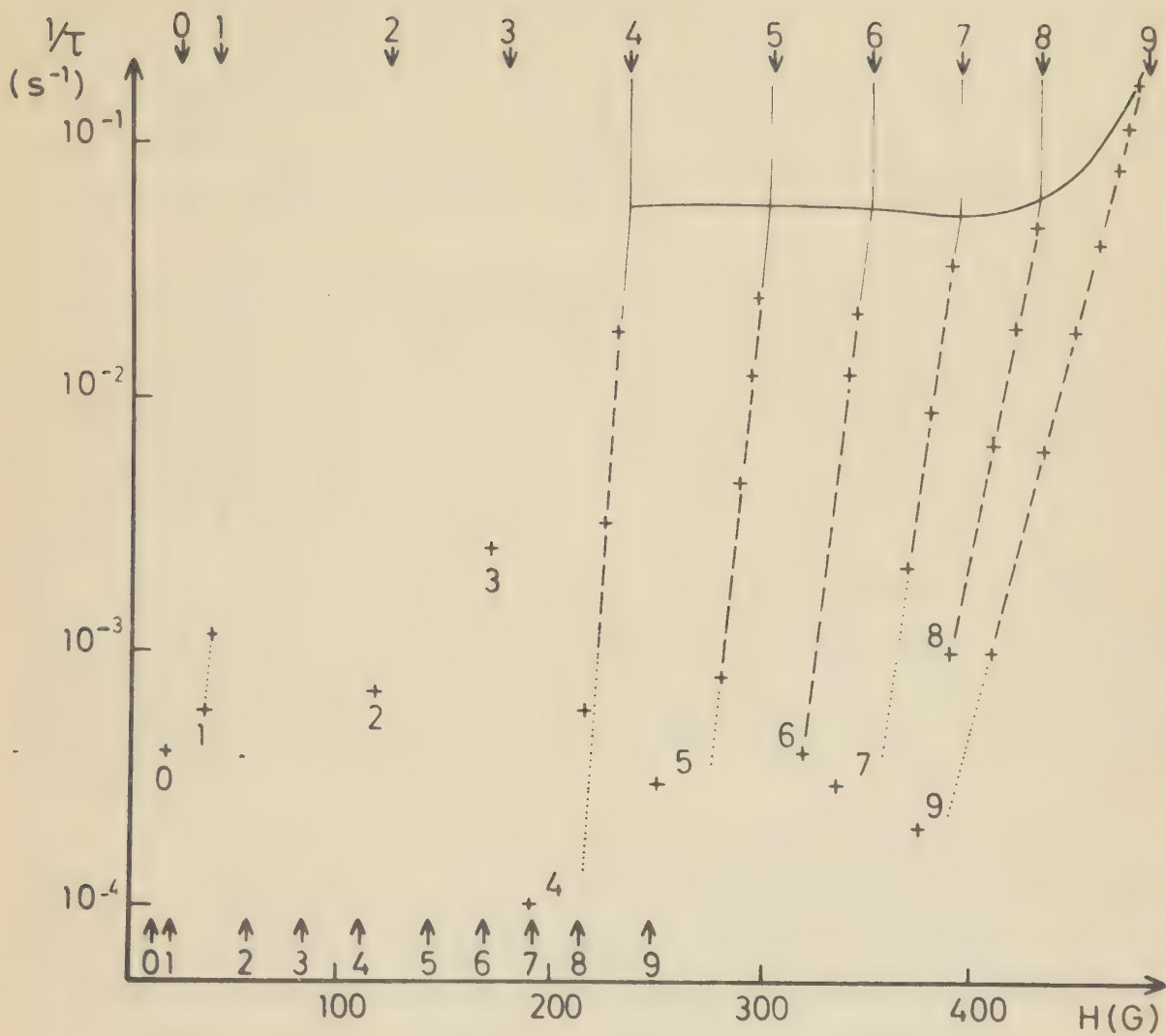


Fig. 23 : Variation de l'inverse du temps de vie τ en fonction du champ appliqué, à différentes températures numérotées de 0 à 9 ($T/T_c = 0,980 - 0,963 - 0,891 - 0,834 - 0,775 - 0,691 - 0,622 - 0,548 - 0,468 - 0,305$). Les flèches indiquent les champs caractéristiques aux différentes températures ($\uparrow = 2/3 H_c$; $\downarrow = H_{sh}$). En trait fin : l'extrapolation de $1/\tau$ à $H = H_{sh}$.

II - INTERPRETATION DES RESULTATS DANS UN MODELE D'ECHAUFFEMENT LOCAL.⁽⁶¹⁾

Commençons par quelques remarques :

1°) La valeur expérimentale la plus grande trouvée pour $1/\tau$ est peu supérieure à la valeur que nous avons estimée pour v : presque tous les chocs sont alors efficaces. Ceci montre clairement que le passage d'un β^- à travers un grain peut suffire à faire cesser l'état métastable, car si le processus d'émission β^- dans le grain ou d'absorption finale étaient les seuls processus efficaces, on ne devrait pas pouvoir observer de temps de vie τ inférieur à 10^2 secondes, ce qui est manifestement en contradiction avec l'expérience.

2°) Le temps de vie varie à basse température, entre 1,94 et 1,26°K ; or à ces températures toutes les grandeurs supraconductrices telles que $\lambda(T)$, $\xi(T)$ etc... sont saturées, les seules grandeurs qui varient dans cette gamme de température sont les grandeurs thermiques : chaleur spécifique, conductivité thermique. Ceci suggère un modèle d'échauffement ; dans un tel modèle, on conçoit que les β^- soient inefficaces dans le retard à la condensation.

3°) La loi (VIII - 1) montre clairement l'existence de deux conditions indépendantes pour qu'un choc soit efficace : la dépendance exponentielle exprime que plus la barrière est haute, moins le choc est efficace ; l'autre facteur exprime que même quand la barrière est nulle, les chocs ne sont pas tous efficaces.

4°) Cette relation montre également qu'on peut expérimentalement définir un temps de vie moyen, le même pour tous les grains. On a donc (expérimentalement) le droit de remplacer le problème de la statistique sur l'ensemble des grains par le modèle d'un grain unique dans une situation moyenne ; si cette situation moyenne est judicieusement choisie, elle doit donner la relation (VIII - 1). En particulier on peut remplacer la distribution en énergie des β^- par une énergie moyenne ; la taille des grains par une taille moyenne ; leur champ de surchauffe par le champ théorique (c'est ce que l'on a fait expérimentalement en attendant suffisamment longtemps pour que la décroissance devienne exponentielle : les grains les plus petits, et ceux qui ont le plus de défauts reviennent à l'état normal avant les autres) ; la perte d'énergie δQ par unité de longueur reste à peu près constante dans les 50 premiers grains, on peut la remplacer par la perte d'énergie moyenne (mais pour les faibles valeurs de $1/\tau$, la perte d'énergie dans le dernier

grain sera toujours suffisante pour le faire revenir à l'état stable, c'est pourquoi on observe une déviation systématique pour les valeurs de $1/\tau$ inférieures à $10^{-3} \text{ sec.}^{-1}$. Numériquement, la perte moyenne d'énergie est $\delta Q = 300 \text{ keV}/100 \mu = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ ergs/cm}$.

Nous allons maintenant développer un modèle d'échauffement local. Le long de la trajectoire d'un β^- se produit, dans un volume cylindrique, un apport d'énergie qui après thermalisation se traduit par une élévation de température ; cette chaleur diffuse ensuite, et l'élévation de température parvient à la zone équatoriale du grain où le champ magnétique est parallèle à la surface ; si l'élévation de température δT dans cette zone est plus grande qu'une quantité ΔT fonction de la barrière, il peut se produire un centre de nucléation à la surface, dans la région où le champ est appliqué (aux pôles où le champ local est nul, il ne peut y avoir nucléation que si la température atteinte est supérieure à $T_c = 4,15^\circ\text{K}$) ; cependant, la chaleur continue à diffuser à l'ensemble du grain, et à cause de cette diffusion la température commence à décroître dans la zone équatoriale considérée, avec un certain temps de relaxation thermique ; si ce temps de relaxation est inférieur au temps de relaxation du paramètre d'ordre, l'ordre supraconducteur n'a pas le temps d'être atteint par la pulse de chaleur et le centre de nucléation de l'état normal ne peut pas se former. Pour qu'il y ait nucléation de l'état normal, il faut donc que deux conditions soient réunies :

- que l'élévation de température δT dans une zone de la ceinture équatoriale (de largeur $\xi(T)$) soit supérieure à ΔT
- que la chaleur y subsiste pendant un temps t_R supérieur au temps de relaxation du paramètre d'ordre θ_R .

Examinons d'abord la première condition. La "barrière de température" ΔT s'obtient en fonction du champ de surchauffe et du champ appliqué :

$$\Delta T = \frac{H_{sh}(T) - H}{\left(-\frac{dH_{sh}(T)}{dT} \right)}$$

(dans la limite $H \rightarrow H_{sh}$, T température du bain). L'élévation de température δT varie beaucoup selon la longueur de la trajectoire dans le grain, et selon sa

position et sa direction par rapport au champ magnétique ;

- si la trajectoire traverse la ceinture équatoriale de largeur $\xi(T)$, l'élévation de température dans une zone de taille $\xi(T)$ autour de l'impact sera :

$$\delta T \approx \frac{\delta Q}{\pi \xi(T)^2 C_P(T)} \quad (\text{VIII} - 2)$$

- si la trajectoire traverse le grain sphérique de rayon R par les pôles, il faudra chauffer l'ensemble du grain pour pouvoir chauffer la ceinture équatoriale et

$$\delta T \approx \frac{3\delta Q}{2\pi R^2 C_P(T)} \quad (\text{VIII} - 3)$$

($C_P(T)$ chaleur spécifique du mercure par unité de volume).

- si la trajectoire est perpendiculaire au champ magnétique et touche la sphère dans la région d'un pôle,

$$\delta T \approx 0 \quad (\text{VIII} - 4)$$

La configuration décrite par (VIII - 2) est la plus efficace, elle est d'autant plus efficace que $\xi(T)$ est petit ; mais elle se produira d'autant moins souvent que $\xi(T)$ est petit. La configuration décrite par (VIII - 4) est la moins efficace, mais elle ne contribuera pas à freiner le rayonnement β^- qui pourra donc choquer d'autres grains. La configuration (VIII - 3) est intermédiaire entre ces deux limites.

D'après les remarques faites au début de ce paragraphe, nous devons maintenant choisir une configuration moyenne, celle qui se produit le plus souvent. Or la longueur moyenne d'une trajectoire est de l'ordre du rayon du grain, R. Si on considère un volume cylindrique de longueur R et de diamètre R dont l'axe est la trajectoire, on constate que quelle que soit la position de la trajectoire, il y a toujours une portion de ce volume proche de la ceinture équatoriale de longueur $\xi(T)$ (rappelons que $\xi(T) \approx 2000 \frac{\text{\AA}}{\sqrt{1 - T/T_c}}$, et $R \approx 1\mu$). C'est donc ce que nous adopterons comme configuration moyenne en calculant l'échauffement dans un tel cylindre :

$$\delta T = \frac{4\delta Q}{\pi R^2 C_p(T)} \quad (\text{VIII} - 5)$$

(le résultat est du même ordre que dans la formule VIII - 3).

Nous avons remplacé toutes ces configurations par une configuration moyenne ; nous devons donc traiter le problème statistique dans cette configuration moyenne en considérant les fluctuations de δT autour de sa valeur moyenne VIII - 5. La probabilité d'efficacité d'un choc, p , est une fonction de la quantité :

$$x = \frac{\delta T}{\Delta T}$$

En l'absence de fluctuations de T , la fonction $p(x)$ est une fonction discontinue :

$$p(x) = 0 \text{ pour } x < 1 ; p(x) = 1 \text{ pour } x > 1$$

S'il y a des fluctuations de δT , $p(x)$ devient continue et varie sur une largeur qui dépend de la grandeur des fluctuations ; on sait que si les fluctuations de δT sont de l'ordre de grandeur de δT , alors la fonction $p(x)$ est du type exponentiel : $p(x) = e^{-1/x}$.

Or les formules (VIII - 2) à (VIII - 4) montrent qu'il en est ainsi, donc :

$$p(x) = p\left(\frac{\delta T}{\Delta T}\right) = e^{-\Delta T/\delta T} = \exp \left[- \frac{H_{sh} - H}{\left(\frac{-dH_{sh}}{dT}\right)} \cdot \frac{\pi R^2 C_p(T)}{4\delta Q} \right] \quad (\text{VIII} - 6)$$

La relation (VIII - 6) est bien le type de dépendance exponentielle décrit par la loi empirique (VIII - 1). Numériquement, on connaît la chaleur spécifique du mercure à basse température⁽⁵⁷⁾, la courbe $H_{sh}(T)$ est mesurée avec précision dans l'expérience d'irradiation, on peut donc procéder à une comparaison avec les valeurs expérimentales de $A(T)$. La figure 24 montre la valeur de $C_p(T)$ obtenue par VIII - 6 à partir des valeurs expérimentales de $A(T)$, ajustée par rapport aux mesures de la référence (57) en prenant $R = 0,935 \mu$. L'accord est remarquable dans toute la gamme de température, vu les approximations utilisées (l'incertitude expérimentale sur le point de plus basse température provient du fait qu'on connaît mal la pente dH_{sh}/dT en ce point limite de $H_{sh}(T)$). On voit sur cette courbe que la chaleur spécifique du mercure est essentiellement

due au terme des phonons. Si l'on n'avait considéré dans le modèle que la chaleur spécifique électronique, il est clair que le modèle d'échauffement ne pourrait absolument pas rendre compte des expériences : on obtiendrait (surtout aux moyennes températures) un échauffement global de chaque grain énorme, qui devrait toujours le faire basculer dans l'état stable.

Envisageons maintenant la condition sur les temps. Nous ne ferons le calcul que dans le cas où la barrière est pratiquement nulle ($H \sim H_{sh}$). Le temps de relaxation du paramètre d'ordre diverge à $H = H_{sh}$, de la même façon qu'il diverge à T_c en champ nul ; c'est donc une fonction de l'échauffement δT de la forme suivante :

$$\theta_R \approx \frac{K}{k_B} \frac{1}{\delta T} \quad (\text{VIII} - 7)$$

Dans la géométrie cylindrique précédemment envisagée, la température après avoir atteint son maximum décroît en fonction du temps comme t_R/t , t_R étant le temps de relaxation thermique, fonction de la diffusion $D = K/C_p$ (K conductivité thermique). Pour notre volume cylindrique de diamètre R , la chaleur accumulée s'évacue avec un temps de relaxation t_R donné par :

$$t_R = \frac{(R/2)^2}{4D} \quad (\text{VIII} - 8)$$

Le rapport de ces deux temps est donc (compte tenu de VIII - 5)

$$y = \frac{t_R}{\theta_R} \approx \frac{k_B \delta Q}{4\pi K(T)} \quad (\text{VIII} - 9)$$

On constate que y ne dépend pas du type de volume utilisé pour le calculer, et est fonction de la conductivité thermique $K(T)$.

Il reste à faire la statistique sur les temps ; nous ne savons pas traiter ce problème, mais il est clair que la probabilité p donnée par cette condition sur les temps doit être une fonction lentement variable de y , car même en l'absence de fluctuation, on s'attend à ce que les chocs soient efficaces dès que y est de l'ordre de 1 (contrairement à ce qui se passait pour les températures, où tant que δT restait, même très peu, inférieure à ΔT , l'efficacité était strictement nulle). Si on postule une loi de probabilité du type :

$$p'(y) = \frac{1}{1 + 1/y} \quad (\text{VIII} - 10)$$

on obtient la formule générale suivante :

$$\frac{1}{\tau} = v \cdot \frac{1}{1 + \frac{4\pi}{k_B} \frac{K(T)}{\delta Q}} \exp \left(- \frac{H_{sh} - H}{(-\frac{dH_{sh}}{dT})} \frac{\pi R^2 C(T)}{4\delta Q} \right) \quad (\text{VIII} - 11)$$

La quantité $v.B(T)$ est déterminée par extrapolation linéaire à $H = H_{sh}$ sur la figure 23 (ce qui donne une assez grande imprécision ; la courbe correspondante est tracée en trait fin). En prenant l'estimation $v = 1 \text{ sec}^{-1}$ du 1er paragraphe, et la même valeur moyenne de δQ ($4,8 \cdot 10^{-5} \text{ ergs/cm}$), on en tire une valeur de $K(T)$ qui est montrée sur la figure 25 en même temps que des mesures de conductivité thermique faites à l'état supraconducteur, l'une sur un échantillon de mercure de très grande pureté^(58 a), l'autre sur un amalgame Hg + Cd de concentration 0,002 % en poids^(58 b) (ce qui correspond à peu près à notre concentration d'or de 0,001 %). On ne peut naturellement attacher aucune signification particulière à l'accord quantitatif puisque la valeur $v = 1 \text{ sec}^{-1}$ sur laquelle il repose n'est qu'un ordre de grandeur, ni à la variation exacte en température (la loi VIII - 10 a simplement été postulée à titre indicatif). Cependant, nous pensons que le comportement général de $K(T)$ (à peu près constant au dessus de $2,2^\circ K$, décroissant en dessous de cette valeur) est significatif d'un échantillon de mercure de pureté moyenne (la bosse de $K(T)$ due au terme de conductivité électronique par diffusion avec les phonons doit être atténuée et se déplacer vers les plus hautes températures quand la pureté diminue, la chute aux basses températures doit être assez rapide après le passage de cette bosse).

Le bon accord de ce modèle avec l'expérience montre que le mécanisme de rupture de l'état métastable par irradiation β^- peut dans notre cas être décrit par un échauffement local au cours duquel l'équilibre thermique est sensiblement atteint ; en particulier les phonons interviennent : cette conclusion semble contraire à celle de la référence 60 où était étudiée la variation du courant critique d'un film soumis à un bombardement de particules α (accord avec un modèle d'échauffement sans tenir compte des phonons, désaccord d'un facteur 5 en en tenant compte ; dans notre cas nous aurions un désaccord d'ordre de grandeur en ne tenant pas compte des phonons). Dans les problèmes d'échauffement d'un supraconducteur, le temps de relaxation du paramètre d'ordre est en général plus court que le temps de relaxation

thermique ; dans notre cas, c'est l'inverse qui se produit, du fait que nous sommes au voisinage de la transition à H_{sh} (où le temps de relaxation du paramètre d'ordre diverge). Nous n'avons pas envisagé l'échange de chaleur entre le mercure et l'alcool : il n'intervient probablement pas parce qu'il doit s'effectuer ultérieurement.

Nous avons, par bombardement β^- , apporté une perturbation qui n'agit pas sur le retard à la condensation alors qu'elle agit sur la surchauffe. On conçoit que d'une façon générale pour les transformations ordre-désordre, si l'état le plus ordonné correspond à la phase la plus stable à basse température, les perturbations ayant pour effet d'augmenter le désordre n'agissent que sur les phénomènes de surchauffe.

CONCLUSION

Les états métastables sont assez bien compris dans les supraconducteurs de première espèce. La théorie reste actuellement incomplète pour les supraconducteurs dans la limite "propre", ainsi que dans le cas du couplage fort. Sur le plan expérimental manque principalement l'étude de la surchauffe aux moyennes valeurs de κ , qui pourrait être faite sur une petite sphère isolée (dans le cas des colloïdes les effets se trouvent masqués par les grains dans l'état intermédiaire).

Au cours de la première partie de cette thèse, la supraconductivité est apparue comme un outil intéressant dans une étude de physique fondamentale ; cette méthode pourrait peut-être, en particulier, rendre possible des études fines sur les alliages magnétiques dilués.

REFERENCES

- (1) P. G. de Gennes, Rev. Mod. Phys., 36, 225 (1964)
- (2) N. R. Werthamer, Phys. Rev., 132, 2440 (1963)
- (3) P. Hilsch, Zeit. für Physik, 167, 511 (1962)
P. Hilsch und R. Hilsch, Zeit. für Physik, 180, 10, (1964)
- (4) G. v. Minnigerode, Zeit. für Physik, 192, 379, (1966)
- (5) J. J. Hauser, H. C. Theuerer and N. R. Werthamer,
a) Phys. Rev., 136, A 637, (1964)
b) Phys. Rev., 142, 118, (1966)
c) J. J. Hauser and H. C. Theuerer, Phys. Lett., 14, 270, (1965)
- (6) J. Clarke, Journal de Physique, 29 C2, 3 (1968)
- (7) P. G. de Gennes and D. Saint-James, Phys. Lett., 4, 151 (1963)
D. Saint-James, Journal de Physique, 25, 899, (1964)
- (8) C. J. Adkins and B. W. Kington, Phil. Mag., 13, 971, (1966)
- (9) G. Fischer and R. Klein, Phys. Kond. Mat., 7, 12, (1968)
- (10) a) G. Deutscher, P. Lindenfeld and S. Wolf, Phys. Rev., Lett., 23, 1102, (1969)
b) G. Deutscher, P. Lindenfeld and S. Wolf, Proceedings of L. T. XII, Kyoto 1970
- (11) a) J. P. Burger, G. Deutscher, E. Guyon and A. Martinet, Phys. Lett., 17, 180
(1965)
b) P. G. de Gennes and J. P. Hurault, Phys. Lett., 17, 181 (1965)
c) Orsay Group, Phys. Kond. Mat., 6, 307, (1967)
- (12) Voir à ce sujet réf. (24), (18), (20), ainsi que G. Deutscher, Thèse, Orsay
- (13) a) G. Deutscher and J. P. Hurault, Phys. Lett., 24, A, 102 (1967)
b) G. Deutscher, J. P. Hurault, P. A. Van Dalen, J. Phys. and Chem. of Solids,
30, 509, (1969)
- (14) G. Deutscher, à paraître dans Sol. State Comm.
C. Valette, à paraître dans Sol. State Comm.
- (15) P. Morel and P. W. Anderson, Phys. Rev., 125, 1263 (1962)
- (16) A. Schawlow and G. Devlin, Phys. Rev., 113, 120 (1959)
- (17) E. Guyon, Communication privée
- (18) J. P. Hurault, Thèse Orsay.
- (19) C. J. Adkins, J. Sci. Instr., 38, 305 (1961)

- (20) P. G. de Gennes and J. Matricon, Sol. State Comm., 3, 151 (1965)
J. Matricon, Thèse Orsay.
- (21) A. C. Rose-Innes and B. Serin, Phys. Rev. Lett., 7, 278 (1961)
- (22) P. Nédellec, Thèse Orsay
P. Nédellec, E. Guyon and F. Brochard, Jour. of Low Temp. Phys., 1, 519 (1969)
- (23) J. P. Hurault, Phys. Lett., 20 587 (1966)
- (24) J. P. Burger, G. Deutscher, J. P. Hurault, A. Martinet, Proceedings of L. T. 10, Moscow 1966.
- (25) D. S. Falk, Phys. Rev., 132, 1576, (1963)
- (26) Orsay Group, Quantum fluids, (Brewer) (1965)
- (27) G. Deutscher, communication privée
- (28) P. G. de Gennes, G. Deutscher dans Superconductivity - Parks (1969)
- (29) P. G. de Gennes, Superconductivity of metals and alloys - Benjamin (1966)
- (30) P. G. de Gennes, communication privée
- (31) R. O. Zaitsev, Sov. Phys. J. E. T. P., 21, 426 (1965)
R. O. Zaitsev, Sov. Phys. J. E. T. P., 21, 1178, (1965)
- (32) a) F. Meunier, J. J. Hauser, J. P. Burger, E. Guyon, M. Hesse, Phys. Lett. 26 A, 309 (1968)
b) J. P. Hurault, J. Phys. Chem. Solids, 29, 1765 (1968)
c) A. Fontaine et F. Meunier (à paraître)
- (33) B. Stritzker, H. Wuhl, Z. Physik, 243, 361 (1971)
- (34) G. W. Webb, Sol. State Comm., 6, 33 (1968)
- (35) T. E. Faber, Proc. Roy. Soc., 214 A, 392 (1952) et 241 A, 531 (1957)
- (36) M. P. Garfunkel, B. Serin, Phys. Rev., 85, 834 (1952)
- (37) Orsay Group on Superconductivity ; Quantum fluids, Brewer (1965)
- (38) V. L. Ginzburg, Sov. Phys. J. E. T. P., 34 (7), 78, (1958)
- (39) L. P. Gorkov, Sov. Phys. J. E. T. P., 37 (10) 593 (1960)
- (40) D. Saint-James and P. G. de Gennes, Phys. Lett. 7, 306 (1963)
- (41) J. Matricon and D. Saint-James, Phys. Lett., 24 A, 241 (1967)
- (42) R. S. Thompson and A. Baratoff, Phys. Rev., 167, 361, (1968)
- (43) E. Helfand and N. R. Werthamer, Phys. Rev. Lett., 13, 686 (1964)
- (44) G. Eilenberger, Phys. Rev., 153, 584 (1967)
G. Eilenberger, Z. Physik, 190, 142 (1966)
- (45) J. Feder, Thèse
- (46) L. Kramer, Phys. Rev., 170, 475 (1968)

- (47) V. P. Galaiko, Sov. Phys. J. E. T. P., 27, 170 (1968)
- (48) J. Feder, Sol. State Comm., 5, 299 (1967)
- (49) J. G. Park, Sol. State Comm., 5, 645, (1967)
J. P. Mc Evoy, D. P. Jones and J. G. Park, Sol. State Comm., 5, 641, (1967)
- (50) R. Doll and P. Graf, Phys. Rev. Lett., 19, 897, (1967)
- (51) J. Feder and D. S. Mc Lachlan, Phys. Rev., 177, 763, (1969)
- (52) R. A. Hein and M. C. Steele, Phys. Rev., 105, 877, (1957)
- (53) a) J. Feder, S. R. Kiser, F. Rothwarf, Phys. Rev. Lett., 17, 87, (1966)
b) J. P. Burger, J. Feder, S. R. Kiser, F. Rothwarf, C. Valette, Proceedings of L. T. 10, Moscow (1966)
c) J. Feder, S. R. Kiser, F. Rothwarf, J. P. Burger, C. Valette, Sol. State Comm., 4, 611, (1966)
d) C. Valette et J. P. Burger, Journal de Physique, 30, 562 (1969)
e) F. W. Smith, A. Baratoff and M. Cardona, Phys. Kond. Mat., 12, 145, (1970)
- (54) G. Eilenberger and V. Ambegaokar, Phys. Rev., 158, 332, (1967)
- (55) G. Chanin, E. A. Lynton, B. Serin, Phys. Rev., 114, 719, (1959)
T. Kinsel, E. A. Lynton, B. Serin, Rev. Mod. Phys., 36, 105, (1964)
- (56) F. W. Smith and M. Cardona, Phys. Lett., 25 A, 671, (1967)
- (57) Properties of Materials at Low Temperatures (Pergamon)
- (58) a) S. M. Bhagat and A. T. Serlemitsos, in Thermal Conductivity, Proceedings of the 8th Conference, La Fayette, IN, U. S. A., (1968), p. 165.
b) J. K. Hulm, Proc. Roy. Soc., A 204, 98, (1950)
- (59) H. Bernas, J. P. Burger, G. Deutscher, C. Valette, S. J. Williamson, Phys. Lett., 24 A, 721, (1967)
- (60) D. E. Spiel, R. W. Boom, E. C. Crittenden, Appl. Phys. Lett., 7, 292, (1965)
- (61) Le professeur de Gennes nous a grandement aidé dans l'élaboration de ce modèle.

